

FRANCO WANDERLINGH

Istituto di Fisica dell'Università di Messina

CORSO DI FISICA GENERALE

VOL. II TERMODINAMICA E CENNI DI
MECCANICA STATISTICA

Messina - 1976

Indice

Indice	1
INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA	5
1 CONCETTI DI TERMOLOGIA	7
1.1 Concetto empirico di temperatura	7
1.2 Termometro a gas. Scale termometriche	12
1.3 Concetto empirico di calore	15
1.4 Le leggi della calorimetria	17
1.5 Calori di trasformazione	20
1.6 Dilatazione dei corpi	23
1.7 Conduzione del calore	26
A APPENDICE AL CAPITOLO 1	31
A.1 Equazione di continuità per il calore	31
A.2 La conduzione del calore	35
2 TERMOLOGIA E TERMODINAMICA	41
2.1 L'Energia in meccanica	41
2.2 Evoluzione storica del concetto di calore	44
2.3 Il passaggio dalla dinamica alla termodinamica	46
2.4 Espressioni generali per il lavoro	50
2.5 Analisi di processi d'urto	54
B NOTA STORICA SULLA TERMODINAMICA	61
B.1 Le esperienze di Joule	61
B.2 I lavori di Carnot e di Kelvin	63
B.3 L'opera di Clausius	66
3 DEFINIZIONI DELLA TERMODINAMICA	71
3.1 Premessa	71
3.2 Sistema termodinamico	72

3.3	Variabili di stato. Funzioni di stato.	76
3.4	Trasformazioni - Cicli.	81
3.5	Trasformazioni reversibili ed irreversibili	83
3.6	Rappresentazioni grafiche.	89
3.7	Grandezze che non sono funzioni di stato.	91
3.8	Nomenclatura delle trasformazioni.	94
C	APPENDICE AL CAPITOLO 3	97
C.1	Il principio zero e la definizione analitica della temperatura.	97
C.2	Differenziali esatti	99
4	IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA	103
4.1	Pareti adiabatiche e trasformazioni adiabatiche.	103
4.2	Energia Interna, Calore, 1° Principio.	104
4.3	Le diverse forme di energia. Esempi di applicazioni.	107
4.4	Calori specifici.	108
4.5	Funzione di stato Energia interna	111
4.6	Equazione di una politropica per un gas perfetto.	112
4.7	Equazione di una politropica in generale.	116
D	ENERGIA, EQUAZIONI DI STATO, EQUILIBRIO	119
5	IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA	125
5.1	Conservazione e trasformazione dell'energia.	125
5.2	Utilizzabilità dell'energia.	129
5.3	Il secondo principio della termodinamica.	130
5.4	Calcolo delle variabili di entropia.	132
5.5	Legame fra trasformazioni reversibili e reali	137
5.6	Il secondo principio: Kelvin e Clausius	139
5.7	Entropia nel ciclo di Carnot	146
5.8	Temperatura termodinamica e temperatura Kelvin.	148
E	FORMULAZIONE DI CARATHEODORY	151
E.1	Forme Pfaffiane e fattori integranti.	151
E.2	Il principio di Caratheodory.	155
E.3	Entropia e Trasformazioni irreversibili	158
6	I POTENZIALI TERMODINAMICI	161
6.1	Generalità	161
6.2	L'Energia interna come potenziale termodinamico.	162
6.3	Il potenziale termodinamico ENERGIA LIBERA	165
6.4	Altri potenziali termodinamici: Entalpia e funzione di Gibbs.	166

6.5	Riepilogo. Le equazioni di Maxwell.	167
6.6	Coefficienti calorimetrici di un fluido	169
6.7	Coefficienti elastici di un fluido.	172
6.8	Equilibrio termodinamico e stabilità.	174
6.9	Determinazione sperimentale dell'Entropia.	176
F	APPENDICE AL CAPITOLO 6	179
F.1	Trasformazioni di LEGENDRE	179
F.2	Relazione di Gibbs. Duhem.	180
7	GAS PERFETTI E GAS REALI	183
7.1	Premessa	183
7.2	Dipendenza dell'energia interna dal volume.	183
7.3	Dipendenza dell'entalpia dalla pressione	185
7.4	Gas perfetto. Definizione ed equazione di stato.	187
7.5	Grandezze termodinamiche per un gas perfetto	190
7.6	Comportamento dei gas reali.	192
7.7	Equazione di stato per gas reali.	194
G	APPENDICE AL CAPITOLO 7	197
G.1	Cicli termodinamici eseguiti da gas perfetti.	197
G.2	Gas reali e fugacità.	199
8	TRANSIZIONI DI FASE	203
8.1	Generalità	203
8.2	Curve di ANDREWS. Equazione di VAN DER WAALS. . .	205
8.3	Legge degli stati corrispondenti	209
8.4	Uso delle variabili p, T . La Funzione di Gibbs	211
8.5	Regola delle fasi. Diagramma di stato	214
8.6	Esempi di transizioni di fase.	216
8.7	I punti critici nelle transizioni di fase	218
8.8	Equazione di Van der Waals e superficie di Gibbs	220
H	APPENDICE AL CAPITOLO 8	223
H.1	Diagramma di stato dell'Elio.	223
H.2	Equilibrio termodinamico e punti critici	224
9	LA MATERIA ALLO STATO CONDENSATO	231
9.1	Lo stato liquido. Generalità	231
9.2	Tensione superficiale	233
9.3	Tensione superficiale e transizioni di fase	236
9.4	Lo stato solido. Generalità.	239

9.5	Applicazioni a un semplice sistema solido	242
9.6	Equazioni di Stato per i solidi	244
10	PROPRIETÀ MAGNETICHE DELLA MATERIA	249
10.1	Premessa	249
10.2	Nozioni fondamentali di Magnetismo.	249
10.3	Sostanze ferromagnetiche. Isteresi.	251
10.4	Termodinamica dei sistemi magnetici.	252
10.5	Il Magnetismo e le basse temperature	256
10.6	Transizione di stato Paramagnete-Ferromagnete.	258
11	CENNI DI TERMODINAMICA STATISTICA	261
11.1	Generalità	261
11.2	La pressione nella teoria cinetica	263
11.3	L'equazione di Boltzmann.	266
11.4	Distribuzione di Boltzmann.	272
11.5	Il teorema H e l'entropia	278
11.6	Termodinamica statistica e Spazio delle fasi	283
11.7	La distribuzione più probabile	284
11.8	Insieme MICROCANONICO	289
11.9	Esempio di applicazione: GAS PERFETTO.	290
11.10	Equipartizione dell'energia.	292
11.11	Insieme CANONICO	295
11.12	Insieme GRAN CANONICO	299
I	APPENDICE AL CAP. 11	301
12	CENNI DI MECCANICA STATISTICA	307
12.1	Le equazioni del moto nella forma Hamiltoniana	307
12.2	Spazio delle Fasi. Teorema di Liouville.	310
12.3	Il problema ergodico.	312
12.4	Due paradossi termodinamici	313
13	IL TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA	317
13.1	Formulazione del terzo principio. Sue conseguenze.	317
13.2	Irraggiungibilità dello zero assoluto.	319
13.3	Il terzo principio e la Termodinamica Statistica	320
13.4	Indipendenza del secondo e terzo principio.	321

INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA

La termologia e, successivamente la termodinamica, traggono origine dallo studio dei fenomeni che coinvolgono la produzione e la propagazione del calore. In questo contesto usiamo la parola “calore” con un significato puramente intuitivo quale è quello che viene fornito dalle usuali esperienze della vita quotidiana.

Occorre riflettere, da un lato, alla notevole importanza che il calore ha sempre assunto nei confronti della civiltà umana e nell’ambito di molteplici discipline, dalla biologia, alla medicina, all’architettura, alle arti meccaniche e artigianali. Insomma non vi è attività dell’uomo che, più o meno direttamente, non sia condizionata dalla produzione o dal trasferimento di calore.

D’altro canto gli effetti che il calore fornisce quando va ad interessare gli oggetti che ci circondano sono spesso macroscopicamente evidenti: sostanze combustibili bruciano, altre sostanze fondono o vaporizzano, i corpi cambiano di dimensioni si dilatano, mutano le loro proprietà e così via.

È quindi evidente che l’uomo si sia sempre interessato ai fenomeni connessi col calore, attribuendo anzi a quest’ultimo una posizione predominante fra gli enti basilari nei quali si poteva pensare di risolvere l’universo (si pensi al fuoco degli Eleati, considerato come uno - e il più nobile - dei quattro elementi fondamentali).

Inizialmente il calore viene pensato come una sostanza, il “CALORICO”. Come tale esso può essere posseduto da un corpo, permeando negli interstizi microscopici, e da questo può essere, per così dire, strizzato fuori, per esempio picchiando violentemente il corpo che lo contiene: è l’esperienza comune che un corpo sottoposto a percosse si riscalda.

Come una sostanza, il calore può trasferirsi da un corpo che ne possieda in maggior copia ad un altro. Un corpo riscaldato in una sua porzione, prima o poi si riscalda nella sua totalità.

Ancor oggi questo modo di pensare sopravvive in qualche modo nella

terminologia: l'attitudine che ha un corpo di ricevere in copia maggiore o minore il calore viene chiamata capacità termica, come se il corpo fosse un vaso capace di accogliere la sostanza calore.

Un'altra peculiarità dei fenomeni involventi il calore merita di essere sottolineata, ed è quella di essere, tali fenomeni, strettamente connessi con il fluire unidirezionale del tempo.

Le leggi della meccanica, rigorosamente formulata da NEWTON, considerano un tempo il cui fluire *non ha* di necessità, un verso.

Una pietra che cade (nel vuoto) occupa diverse posizioni nei diversi istanti. Con linguaggio matematico diciamo che la sua posizione, $\vec{r}$, è una funzione del tempo: $\vec{r} = \vec{r}(t)$. Cosa accade ora se, da un punto di vista puramente matematico, consideriamo la funzione $\vec{r}(-t)$? Questa funzione descrive ora una diversa situazione fisica, un diverso tipo di moto: il moto inverso del precedente. Ma, e qui sta il punto, tale moto è fisicamente possibile e realizzabile; esso fa' parte dei fenomeni naturali così come il precedente: si ha un grave lanciato che sale, anzichè un corpo che cade.

In altre parole i fenomeni descritti dalla meccanica sono fenomeni reversibili. Il cambiare t in $-t$, ossia il pensare di invertire il flusso del tempo, non invalida tali leggi e non toglie nulla alla loro logica coerenza ¹.

Ben diverso è il caso nei fenomeni involventi il calore.

Supponiamo di avere un'asta metallica riscaldata ad un estremo. Sappiamo che il calore si propagherà lungo la sbarra, fino a distribuirsi uniformemente in essa. Orbene pensare di invertire il flusso del tempo equivarrebbe in questo caso a pensare ad una sbarra il cui calore va a concentrarsi sempre più ad una estremità: un tale fenomeno non è mai stato osservato ed è materia della comune esperienza di asserire che tale fenomeno è impossibile ed è assurdo aspettarsi che avvenga. Dunque si ha qui una distinzione oggettiva, fisica, fra passato e futuro, una distinzione che la meccanica non è in grado di fornire ².

Questa circostanza fornisce una delle principali obiezioni che fin dall'inizio poterono porsi contro la tendenza ad una spiegazione puramente meccanicistica della natura, e l'antinomia tra reversibilità meccanica e irreversibilità termodinamica è uno dei grandi dilemmi della scienza che tutt'ora non ha ricevuto una soddisfacente sistemazione.

¹Da un punto di vista matematico ciò è la diretta conseguenza del fatto che l'equazione fondamentale della dinamica $F = m d^2r/dt^2$ è una equazione alle derivate seconde rispetto a t , che quindi non cambia per la trasformazione $t \rightarrow -t$.

²Riferendoci alla nota precedente, da un punto di vista matematico si ha che la descrizione della trasmissione di calore è governata da una equazione alle *derivate prime* nel tempo; per cui la trasformazione $t \rightarrow -t$ altera la struttura della equazione stessa (cfr.: par.7 di questo capitolo e la relativa appendice).

1 CONCETTI DI TERMOLOGIA

1.1 Concetto empirico di temperatura. Scale termometriche.

Il concetto centrale nello studio della termologia e della termodinamica, è il concetto di “temperatura”.

Come ogni altra grandezza fisica, il concetto di temperatura non è altro che la precisazione oggettiva di un concetto soggettivo immediatamente collegato con le impressioni sensoriali, e formatosi attraverso la quotidiana osservazione di un gran numero di fatti empirici.

In questo paragrafo illustreremo uno schema logico che rispecchi questa evoluzione, in un certo senso storica. In tal modo potremo convenientemente definire una grandezza ben precisa, suscettibile di misura, che chiameremo *temperatura empirica*.

Vedremo nel seguito come, in uno sviluppo più rigoroso, sia possibile definire la temperatura in modo tale da sottrarla, dal punto di vista logico, ad ogni legame diretto con particolari esperienze o sistemi: tale temperatura prenderà allora il nome di “Temperatura termodinamica assoluta” (cfr. cap. 5, par.6 ed app. B).

Per cominciare, fissiamo l'attenzione su quelle particolari sensazioni fisiologiche, legate all'esistenza del “caldo” e del “freddo”, e che vengono qualificate da una serie di aggettivi del tipo “bollente”, “caldo”, “tiepido”, “freddo”, “gelido”, etc. Le convenzioni linguistiche consentono di stabilire una gerarchia tra tali aggettivi, e quindi fra le misurazioni cui essi si riferiscono. Tale gerarchia è illustrata dal preciso ordine in cui sono stati sopra elencati.

Tuttavia una siffatta scala di valori, che conduca gradualmente dal “più caldo” al “più freddo”, non è del tutto soddisfacente. Essa in particolare:

- è abbastanza soggettiva: ciò che verrebbe qualificato come “tiepido” da una persona, potrebbe da altre essere qualificato come caldo o come freddo: È ben nota l'esperienza di immergere le due mani in due recipienti, l'uno contenente acqua diaccia e l'altro acqua caldissi-

ma e, successivamente nell'immergere entrambe le mani in uno stesso recipiente contenente acqua tiepida. Quest'ultima darà sensazioni nettamente diverse sulle due mani: la prima la percepirà più calda, l'altra più fredda di quanto non sia;

- ha una graduazione troppo grossolana. Il numero degli aggettivi che si possono usare è certo limitato. D'altra parte il buon senso e l'esperienza mostrano che mescolando in opportune proporzioni ad es. acqua bollente e acqua gelida si potranno ottenere infinite sfumature sensoriali che stanno fra i due estremi del bollente e del gelido, e non vi sono sufficienti aggettivi a descriverle.

Il nostro scopo è quindi di passare dalla descrizione qualitativa, grossolana e soggettiva fornita dagli aggettivi più volte menzionati, ad una descrizione quantitativa raffinata ed oggettiva. Incominciamo col chiamare STATO TERMICO di un corpo, quella proprietà che produce le impressioni sensoriali legate al “caldo” ed al “freddo”.

Il nostro scopo sarà raggiunto se riusciremo a descrivere lo stato termico di un corpo non più con un aggettivo ma con un *numero*.

In tal modo:

- la descrizione sarà dettagliata quanto occorre, in virtù della continua infinità dei numeri reali;
- la gerarchia naturale (ordinamento) dei numeri reali potrà rispecchiare opportunamente la gerarchia delle sensazioni.

Richiederemo inoltre che il procedimento secondo il quale ad un dato stato termico corrisponde uno ed un solo numero sia un procedimento oggettivo, non legato cioè alla particolare persona che effettua il procedimento stesso.

Per fare ciò è necessario sia ricorrere all'esperienza, sia accettare alcune ipotesi di carattere molto generale.

È bene sottolineare tali ipotesi (che appariranno spesso molto ovvie, ma che comunque esistono e potrebbero essere soggette a critica) come faremo nel seguito.

Come fatti sperimentali fondamentali notiamo i seguenti:

1. Le proprietà fisiche di un qualunque corpo dipendono dallo stato termico in cui il corpo stesso si trova. In alcuni casi tale dipendenza è molto evidente. È questo, ad esempio, il caso dei diversi stati di aggregazione della materia: a seconda che una certa quantità di acqua sia gelida, tiepida o bollente, si presenterà come un corpo solido (ghiaccio) o come un liquido, o come un aeriforme (vapore).

In altri casi la dipendenza è meno evidente, ma tuttavia facilmente rilevabile, come accade nel caso della dilatazione termica dei corpi: è oggetto di comune esperienza che i corpi, scaldati, si dilatano.

In altri casi la dipendenza dello stato termico è meno appariscente o comunque può essere messa in evidenza, solo con metodi più o meno raffinati. Così, ad esempio, la resistenza offerta da un conduttore al passaggio della corrente elettrica, la maggiore o minore trasparenza, le proprietà elastiche, etc, dipendono, per ogni corpo, dallo stato termico dello stesso corpo.

2. Quando due corpi aventi stato termico diverso vengono posti a contatto, ben presto lo stato termico di ciascuno varia finché entrambi non si trovino nel medesimo stato.

Questa affermazione differisce dalla precedente in quanto mentre in quella la verifica sperimentale implicava misure di grandezze già *definite* e formanti oggetto di altre branche della fisica (come ad esempio: moduli di elasticità, lunghezze, viscosità, conducibilità elettrica, etc.); nel caso presente, viceversa, l'affermazione è interamente contenuta nell'ambito della termologia di cui appunto iniziamo ad occuparci.

E infatti da un punto di vista strettamente logico la verifica sperimentale di questa seconda affermazione può, a questo stadio, avvenire solo attraverso sensazioni fisiologiche, ed alla scala grossolana della gerarchia di aggettivi qualificativi "bollente gelido" più volte menzionata.

Si potrebbe obiettare che l'uso dei fatti sperimentali menzionati al punto 1 potrebbe aiutarci a risolvere il problema (quando cioè si pensi a osservare, ad es., le dimensioni dei corpi in contatto per farne corrispondere una qualificazione esatta dello stato termico).

Ciò tuttavia non è logicamente consentito, dato che tale qualificazione è proprio lo scopo a cui tendiamo.

Vedremo nel cap.3, e segnatamente nella appendice B, in che modo si superi questa difficoltà logica.

Per intanto assumeremo come comprovati i fatti sperimentali su menzionati in questo punto 2.

Aggiungiamo per ora che è possibile vedere, sia pure ad una scala grossolana, che lo stato termico comune ai due corpi posti a contatto, è sempre *intermedio*, fra gli stati termici iniziali dei due singoli corpi.

Esso inoltre sarà tanto più prossimo ad uno dei due quanto più la massa di questi prepondera sull'altro: è materia di comune esperienza che, ad es.

un bicchiere di acqua gelida non raffredda che insensibilmente una vasca di acqua bollente.

Siamo ora in grado di costruirci un “termoscopio” e di conseguenza definire la temperatura.

Consideriamo perciò un ben preciso corpo - ad esempio una sbarretta di platino - ed una sua ben precisa proprietà fisica - ad esempio la sua lunghezza.

Stabiliremo che la lunghezza della nostra sbarretta costituisca una misura dello stato termico della sbarretta stessa. In virtù poi di quanto affermato al punto 2 tale lunghezza misurerà altresì, lo stato termico di qualsiasi altro corpo con cui la sbarretta sia stata posta in contatto per un tempo sufficiente.

In questo modo abbiamo a disposizione un *termoscopio*. Va però notato che con l’assunzione di cui sopra abbiamo implicitamente fatta un’ipotesi, e precisamente che il comportamento termico della sbarretta, nei confronti della sua proprietà “lunghezza”, sia uniforme, ossia che ogni volta che la sbarretta riacquisti un dato stato termico, riacquista sempre la stessa lunghezza. In altre parole è qui esclusa ‘a priori’ ogni possibilità di isteresi. Ora noi sappiamo che tale ipotesi non è vera in generale. Molti materiali - come ad es. il vetro - una volta deformati per effetto termico, lo restano più o meno parzialmente, in maniera definitiva.

In realtà possiamo solo sperare, a questo punto, che la nostra scelta del materiale sia stata felice, ed al massimo potremo grossolanamente assicurarci che non si abbia un comportamento isterico in maniera evidente.

La scelta del nostro termoscopio, e più ancora della scala termometrica che ne consegue, presenta anche altri punti poco soddisfacenti, come vedremo nel seguito. Tuttavia fin da ora vogliamo ricordare che tutte queste difficoltà sono superate con la definizione rigorosa di temperatura termodinamica assoluta. Noi qui insistiamo sulla costruzione empirica della misura della temperatura (continuando a sottolineare i punti deboli) sia per giustificare il rigore e le complicazioni matematiche che saremo successivamente costretti ad usare per definire accuratamente la temperatura (cap.3, par.2 ed appendice A), cap.5, par.6 ed appendice B).

L’affermazione dell’esistenza di una corrispondenza biunivoca fra lunghezza ℓ della nostra sbarretta e stato termico, significa che, indicando con T il parametro numerico che misurerà lo stato termico (temperatura), fra lunghezza ℓ e temperatura T esiste una relazione lineare:

$$\ell = \ell_0(1 + \alpha T) \quad (1.1)$$

dove ℓ_0 è la lunghezza corrispondente ad un particolare stato termico cui si vuole fare corrispondere il valore numerico $T = 0$, ed α è una costante

arbitraria, la cui scelta dipenderà esclusivamente dalla ampiezza dell'unità di misura che si vuole adottare per la misura di T . Basterà fissare un secondo particolare stato termico, cui far corrispondere un certo valore numerico per determinare α .

Ad esempio si potrà usare lo stato termico corrispondente al ghiaccio fondente, e fargli corrispondere il valore $T = 0$, e lo stato termico corrispondente all'acqua in ebollizione e fargli corrispondere il valore $T = 100$. In tal caso dovrà essere:

$$\ell_{(Acqua\ bollente)} = \ell_{(Ghiaccio\ fondente)} \times (1 + 100\alpha) \quad (1.2)$$

da cui è facile ricavare α , una volta misurate le due lunghezze.

Notiamo che qui stiamo introducendo una ulteriore ipotesi, anche essa non giustificabile, al presente, se non in maniera grossolana. La nostra scelta dei puni fissi 0 e 100, in particolare, equivale ad affermare che l'acqua congela o bolle sempre alla medesima temperatura. A prescindere da queste difficoltà, vogliamo ora sottolineare che la scala termometrica così definita è fortemente legata alla particolare scelta del nostro termoscopio (sbarretta di platino).

Spieghiamo questo fatto sopra un esempio. Essendoci muniti della nostra sbarretta di platino, ci proponiamo di studiare la dilatazione termica di un certo materiale generico.

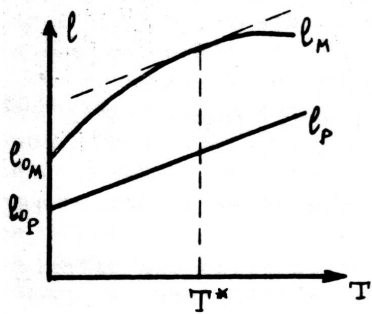


fig.1

Per ciò prenderemo una sbarretta di materiale M , la porremo ben in contatto con la sbarretta di platino, e porteremo l'insieme a temperature di volta in volta diverse, p.es. scaldandolo in una stufa. Dalla misura della lunghezza della sbarretta di platino ricaviamo il valore di T in base alla 1.1 (con la convenzione 1.2). Contemporaneamente misureremo la lunghezza della sbarretta M , e riporteremo questi valori ℓ_M in un grafico, in funzione di T . Otterremo così qualcosa del tipo indicato in fig.1. Ivi si è riportato anche l'andamento della lunghezza assunta dalla sbarretta di platino, ℓ_P . Quest'ultimo assume ovviamente un carattere lineare, il cui unico significato deriva dalla definizione di T : in altre parole la legge di dilatazione del platino appare lineare *per definizione*.

La legge di dilatazione di M in genere non sarà lineare, ma anche questo fatto ha un significato relativo: tutto ciò che si può dire è che M dapprima

si dilata più del platino (cfr. fig.1), fino ad una certa temperatura T^* , dopo si dilata meno. Tutto ciò apparirà ancor più chiaramente se scambiamo il ruolo giocato rispettivamente dal platino e dal materiale M .

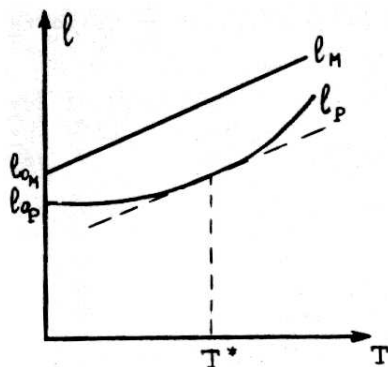


fig.2

Pensiamo cioè di aver scelto la sbarretta M come termometro, e con l'aiuto di essa studiamo la dilatazione del platino (cfr. fig.2). È ovviamente M che ora presenterà -per definizione- una legge lineare di dilatazione, mentre quella esibita dal platino non lo sarà più. Di nuovo, l'unica cosa che si può dire è che dapprima il platino si dilata meno di M , e dopo si dilata di più. Questa stretta dipendenza della scala termometrica dalla sostanza prescelta, ed anche dalla proprietà particolare su cui si fissa l'attenzione, giustifica il nome di "temperatura

empirica" alla temperatura definita con questo tipo di ragionamento.

1.2 Termometro a gas. Scale termometriche

Da quanto detto nel numero precedente, risulta chiaro che è auspicabile, per lo meno, scegliere come sostanza termometrica una sostanza, o una categoria di sostanze, che, da una parte, diano sufficienti garanzie di presentare un comportamento riproducibile ed uniforme, dall'altra siano meno particolari che non uno specifico metallo.

L'esperienza mostra che sostanze di questo tipo sono costituite dai gas, quando come parametro da mettere in relazione con lo stato termico se ne consideri, ad es., la pressione esercitata da una fissata quantità rinchiusa in un fissato volume.

Si riscontra infatti che tale pressione dipende fortemente dallo stato termico del gas stesso. Inoltre la semplicità strutturale di un gas (confrontata con quella che può avere un solido più o meno cristallino) è sufficiente garanzia di un comportamento esente da isteresi, come confermato da esperienze sia pure grossolane. Inoltre, e questo è ancor più importante, il comportamento termico di un gas *non dipende* dalla specie chimica che lo costituisce (e ciò per una vasta classe di sostanze). Se infatti, seguendo il procedimento indicato nel paragrafo precedente, poniamo:

$$P = P_0(1 + \alpha T) \quad (1.3)$$

dove P è la pressione, supponiamo, di una mole di *idrogeno*, P_0 la stessa pressione alla temperatura prescelta come zero, ed α una costante (l'idrogeno essendo mantenuto in un volume V fissato e costante) potremo misurare la temperatura tramite la 1.3 e studiare, con l'aiuto di un tale termoscopio, il modo di variare della pressione esercitata da altri gas, al variare della temperatura.

Ci accorgeremo allora che per un buon numero di sostanze gassose (per es.: ossigeno, azoto, elio, argon,...), a condizione di prendere di volta in volta una mole di ciascuno di essi e contenerla nello stesso volume V , vale esattamente la stessa legge espressa dalla 1.3 e cioè la variazione di P risulta lineare, non solo, ma per ogni gas si ottiene lo stesso valore di α .

In altre parole il comportamento termico del gas non dipende, come detto, dalla specie chimica, ma appare piuttosto come una caratteristica genera le dello stato gassoso. Per questo motivo appare già evidente come un termoscopio (o termometro come da ora in poi, sebbene impropriamente, lo chiameremo) a gas sia preferibile ad uno che sfrutti una particolare proprietà di una particolare sostanza, come era il caso delle sbarrette di platino o di materiale M .

Si noti ora, come la scelta di un termometro a gas non implichi necessariamente che ogni termometro debba effettivamente essere un termometro a gas. Potremo tranquillamente usare ogni altro tipo di termometro (sfruttando per es. la dilatazione del platino, o la dilatazione del mercurio, o la variazione di resistenza elettrica di un certo conduttore, etc.) a condizione di tararlo con un termometro a gas. In altre parole per il comportamento termico del materiale prescelto non si postulerà alcuna legge, ma la si rileverà sperimentalmente, usando per confronto un termometro a gas. Tutti i termometri che usualmente adoperiamo sono appunto termometri tarati.

In pratica si hanno diverse scale termometriche che usualmente si impiegano, e che differiscono per la scelta della temperatura cui si assegna il valore zero e per l'ampiezza dell'unità di misura che adottano (grado).

Elenchiamo qui le più comuni:

1. Scala centigrada o CELSIUS, indicata con il simbolo $^{\circ}C$. Si ottiene ponendo pari a, $0^{\circ}C$ la temperatura del ghiaccio fondente ed a $100^{\circ}C$ quella dell'acqua bollente. Per tale motivo la scala si chiama appunto centigrada. Essa è la più usata, in pratica, salvo che nei Paesi Anglosassoni.
2. Scala RE AMUR, indicata con $^{\circ}R$. In essa la temperatura del ghiaccio fondente si pone ancora eguale a zero, mentre quella dell'acqua

bollente è posta pari ad $80\text{ }^{\circ}R$. In passato tale scala veniva usata in Francia, oggi è quasi del tutto abbandonata a favore della scala centigrada. Da questa differisce solo per la ampiezza dell'unità di misura: un grado Reamur corrisponde a $100/80$ di un grado Celsius. Ovviamente si ha la banale relazione

$$x(^{\circ}R) = x \cdot \frac{5}{4}(^{\circ}C)$$

3. Scala FARHENHEIT, indicata con $^{\circ}F$. In essa la temperatura del ghiaccio fondente è posta a $32\text{ }^{\circ}F$, e quella dell'acqua bollente pari a $212\text{ }^{\circ}F$. Di conseguenza l'intervallo fra questi due punti fissi, che è 100 nella scala centigrada, è ora pari a 180. Inoltre anche lo zero risulta spostato. Avremo pertanto la relazione:

$$x(^{\circ}F) = (x - 32) \cdot \frac{5}{9}(^{\circ}C)$$

4. Scala KELVIN o assoluta. (Da non confondere con la temperatura termodinamica assoluta). Si indica con K . In essa la temperatura del ghiaccio fondente si pone eguale a $273,16\text{ }K$, e quella dell'acqua bollente a $373,16\text{ }K$. Si ha quindi un'ampiezza fra tali due punti pari a 100 gradi, come nel caso della centigrada. Da quest'ultima differisce solo per la scelta dello zero. Si ha ovviamente:

$$x(^{\circ}C) = x + 273,16(K)$$

È interessante rimarcare che, usando la scala centigrada il coefficiente α della equazione 1.3 risulta pari proprio ad $1/273,16$, di modo che la pressione dovrebbe ridursi a zero alla temperatura di $-273,16\text{ }^{\circ}C$. (In realtà, a temperature così basse i gas cessano ben presto di essere tali, per liquefarsi e anche solidificarsi, per cui la temperatura definita tramite il termometro a gas perderebbe di significato). È stata comunque questa circostanza che ha suggerito l'adozione della scala Kelvin, usando la quale la relazione fra pressione e temperatura assume la forma semplice

$$P = KT \quad (T \text{ in } K) \tag{1.4}$$

dove K è una costante che dipende unicamente dalla quantità di gas e dal (fissato) volume che lo contiene.

1.3 Concetto empirico di calore

Riprendiamo un momento in considerazione l'esperienza, descritta nel par. 2, consistente nel mettere in contatto due corpi aventi diversi stati termici, e nel successivo raggiungimento di un unico stato termico per entrambi i corpi.

Avendo introdotto il concetto di temperatura, possiamo riformulare tale esperienza dicendo che: quando due corpi, aventi temperature diverse, vengono posti a contatto, la temperatura di ciascuno di essi varia finché entrambe non si eguagliano.

Il valore finale della temperatura comune ai due corpi è sempre intermedio fra i due valori iniziali. Questo fenomeno suggerisce l'idea di "qualcosa" che possa passare da un corpo ad un altro, e con la sua maggiore o minore quantità ne determini la temperatura.

Si è già detto che la temperatura è la misura di una *qualità* dei corpi. In qualche modo si vuole ora trovare una *quantità* che giustifichi - o, con altre parole - che costituisca la causa della temperatura.

Un certo numero di esperienze sembrava giustificare questo modo di vedere. Ad es. quando un corpo brucia si ha un notevole innalzamento di temperatura; una volta però che il corpo è combusto non può bruciare per una seconda volta; esso ha perso o, in qualche modo, ha consumato, qualcosa che possedeva, o che, fra l'altro, gli ha consentito di innalzare la propria temperatura.

Gli antichi chiamavano "FLOGISTO" una tale ipotetica sostanza. Probabilmente il flogisto è il più remoto antenato del calore (inteso in senso moderno, come grandezza quantitativa distinta dalla temperatura, e causa di questa). Successivamente venne avanzata l'idea del "fluido calorico" o semplicemente "calorico". Tale ipotetico fluido è posseduto in maniera più o meno cospicua da tutti i corpi, dei quali permea ogni poro.

La temperatura rappresenterà allora la tensione sotto la quale si trova detto fluido. In altre parole, fra fluido calorico e temperatura si ha una relazione analoga a quella che esiste fra la quantità di gas rinchiuso in un recipiente, e pressione.

Più alta è la quantità del gas, maggiore ne sarà la pressione; così più calorico possiede un corpo, maggiore ne sarà la temperatura. Se si mettono in comunicazione due recipienti contenenti gas a diverse pressioni, accadrà sempre che una certa quantità di gas passerà dal recipiente ove la pressione è maggiore a quello ove la pressione è minore, e tale processo continuerà finché le pressioni nei due recipienti non si saranno equalizzate ad un valore intermedio.

Così il contatto termico fra corpi a temperatura diversa comporterà un passaggio di calorico dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore. Il primo, perdendo calorico, si raffredderà il secondo che lo acquista si riscalderà. Il processo continuerà finché entrambi i corpi non avranno raggiunto la stessa (intermedia) temperatura.

Con la teoria del calorico veniva anche spiegato l'innalzamento di temperatura che si riscontra quando un corpo venga, ad es., sottoposto a percosse: in seguito alle percosse il calorico veniva, per così dire, "strizzato" nel corpo, di modo che ne veniva accresciuta la tensione e, cioè, la temperatura; come se un recipiente contenente gas venisse schiacciato, per cui il diminuito volume verrebbe a comportare un aumento della pressione.

La teoria del calorico, tuttavia, non poté reggere a lungo. In particolare la constatazione che nella produzione di "calorico" con mezzi meccanici sembrava non esservi virtualmente alcun limite¹, fece crollare il principale attributo sostanziale del calorico, e cioè la conservazione. Con ciò stesso il calorico perdetto ogni giustificazione, e la relativa teoria venne abbandonata in favore di una teoria meccanica del calore.

Una discussione ulteriore di questo punto non può qui essere fatta, senza introdurre prima un certo numero di concetti, ed in realtà una tale discussione costituirà l'essenza del primo principio della termodinamica (cfr. cap.2 e cap.4).

Per quel che riguarda la termologia, con la quale qui abbiamo a che fare, ci basterà il pensare al calore come ad una grandezza che descrive una *quantità*, a differenza della temperatura che descrive una *qualità*. Tale quantità può essere posseduta² da un corpo e scambiata fra corpi in contatto. La sua presenza e relativa abbondanza determina la temperatura del corpo, cui è legata da ben precise relazioni. In altre parole, ai fini della termologia (e cioè quando si escludano tutte quelle situazioni nelle quali calore viene prodotto attraverso processi meccanici, o chimici, o elettrici, etc.) si potrà considerare il calore come una grandezza che non può essere nè creata nè distrutta, e che gode quindi di caratteristiche di tipo sostanziale: in questo contesto il concetto di calorico mantiene pertanto una certa utilità, se non altro di tipo descrittivo.

¹Sono restate famose le osservazioni di B.TOMPSON (Lord RUMFORD) sul calore prodotto nel corso della foratura dei cannoni, con il quale si riusciva a portare dell'acqua all'ebollizione.

²In realtà, come si vedrà in seguito, il significato oggi attribuito al calore è tale che esso, per definizione, *non può* essere posseduto, ma solo scambiato dai corpi: il calore, cioè compare sempre e soltanto nel corso di processi di scambio, come particolare forma di energia in transito. Solo in tal caso, infatti, esso può essere misurato, e ricevere così una concreta definizione fisica.

1.4 Le leggi della calorimetria. Calorimetro delle mescolanze. Calori specifici.

In questo paragrafo ci occuperemo di stabilire quali relazioni collegano le quantità di calore che due corpi possono scambiarsi con le conseguenti variazioni di temperatura. Tali leggi, da un punto di vista logico verranno in pratica a costituire la migliore definizione empirica possibile per il calore stesso.

Supponiamo di istituire una serie di esperienze, tutte dello stesso tipo, nel corso delle quali un corpo C_1 portato ad una certa temperatura T_1 viene successivamente posto in contatto con un corpo C_2 , portato ad una temperatura $T_2 \neq T_1$. Il risultato dell'esperimento sarà la determinazione del valore della temperatura finale intermedia T_0 cui si porteranno entrambi i corpi.

Avremo cura, ovviamente, di far sì che nessun altro corpo stia in contatto con i due sotto esame per es. facendo avvenire l'esperienza nel vuoto.

Per essere concreti descriviamo brevemente una apparecchiatura che si presta appunto ad esperienze di questo tipo, e che prende il nome di calorimetro delle mescolanze (v.fig.3). Il vaso interno V_1 in cui è contenuto il fluido calorimetrico M (normalmente acqua), è a sua volta contenuto in un vaso esterno V_2 , con cui è in limitato contatto solo attraverso i sostegni S, S . Sia tali sostegni, sia il coperchio C , sono costruiti con materiale speciale (per es. sughero, polistirolo e simili) di cui si sa per esperienza che impediscono un buon contatto termico fra corpi.

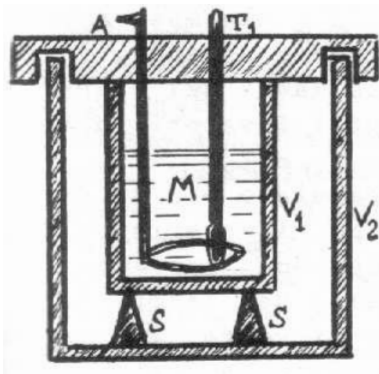


fig.3

Entro il vaso V_1 è usualmente contenuto un agitatore A e vi pesca un termometro T_1 . Il complesso costituito dal vaso V_1 , dal fluido M e dalle parti immerse del termometro e dell'agitatore costituisce il corpo C_1 delle nostre esperienze. Il corpo C_2 sarà un generico oggetto che, a parte, avremo portato alla temperatura T e che immergeremo nel fluido M . In tal modo il termometro T_1 finirà col darci il valore della temperatura finale di equilibrio T_0 che costituisce il risultato del nostro esperimento.

Facciamo ora la seguente serie di misure: Mantenendo costante T_1 ed M (e cioè per un fissato corpo C_1 , e per una fissata temperatura iniziale di questi), scegliamo per C_2 un pezzo di

una assegnata sostanza (per es. di ferro). Manterremo altresì costante la temperatura T_2 cui tale corpo verrà portato. Supponiamo che sia ad es. $T_2 > T_1$. Di volta in volta varieremo però la massa del ferro.

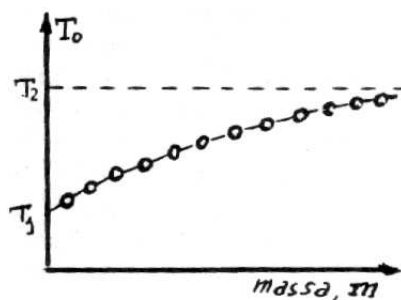


fig.4

Se registriamo i risultati ottenuti per T_0 (e cioè per la temperatura di equilibrio), in funzione della massa di ferro usata (e, come si è detto, per valori costanti della temperatura T_2 del ferro e di quella T_1 del calorimetro) otterremo un risultato del tipo illustrato in fig.4, il quale mostra come la temperatura finale di equilibrio dipende, in modo regolare e sistematico dalla massa del ferro, passando con continuità per tutti i valori intermedi di temperatura compresi tra T_1 e T_2 .

Eseguiamo ora un nuovo tipo di esperienze. Mantenendo costante la massa del ferro, faremo di volta in volta variare la temperatura T_2 alla quale lo portiamo prima di immergerlo nel calorimetro (la massa e la temperatura di questi essendo sempre costanti).

Riporteremo quindi su un grafico le temperature di equilibrio T_0 , in funzione delle temperature iniziali del ferro. Otterremo così qualcosa del tipo illustrato in fig.5. Si vede anche qui come T_0 dipenda regolarmente (linearmente) da T_2 , crescendo con questi. Infine come ulteriore esperimento potremo mantenere costante sia la massa che la temperatura iniziale del corpo C_2 , mentre ne faremo variare di volta in volta la natura. Useremo, cioè, successivamente una stessa massa di ferro, rame, piombo, carbone, acqua, vetro, benzolo,...; partendo sempre da una stessa temperatura iniziale T_2 .

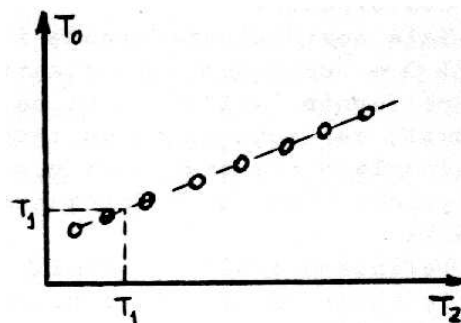


fig.5

Vedremo così che la temperatura di equilibrio T_0 varierà di volta in volta, al variare della sostanza usata.

Ricordiamo ora quanto si è osservato a proposito della definizione di calore, e cioè come il riscaldamento di un corpo sia da imputare alla acquisizione di una certa quantità di calore, e il raffreddamento alla cessione di una certa quantità di calore. Si vede allora, mettendo insieme i risultati

sperimentali prima descritti, che può stabilirsi la seguente relazione fra il calore Q assorbito ceduto da un corpo e la conseguente variazione (aumento o diminuzione) di temperatura ΔT :

$$Q = cm\Delta T \quad (1.5)$$

dove m rappresenta la massa del corpo e c è un coefficiente che tiene conto della natura del corpo da cui dipende.

Tale coefficiente prende il nome di CALORE SPECIFICO e rappresenta la quantità di calore che occorre fornire all'unità di massa di una data sostanza, per innalzarne la temperatura di un grado. Possiamo ora stabilire una unità di misura per il calore, facendo riferimento ad una assegnata sostanza.

Definiamo così la CALORIA (piccola caloria) come la quantità di calore necessaria ad innalzare di $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ³ la massa di un gr. di acqua.

Di conseguenza il calore specifico di una sostanza si misurerà in $\text{cal/gr } ^{\circ}\text{C}$. In particolare il calore specifico dell'acqua varrà $1\text{ cal/gr } ^{\circ}\text{C}$ per definizione di caloria (o meglio varrà $1\text{ cal/gr } ^{\circ}\text{C}$ fra $14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C}$) (cfr.nota). Tornando ora alla 1.5 possiamo riesaminare col suo aiuto le varie esperienze effettuate col calorimetro.

Supponiamo per semplicità $T_2 > T_1$. Sappiamo già che sarà $T_2 > T_0 > T_1$.

Il corpo C_2 sarà cioè raffreddato da T_2 a T_0 . Se m è la sua massa e c il suo calore specifico, esso, conformemente alla 1.5 avrà perduto la quantità di calore

$$Q_2 = mc(T_2 - T_0)$$

Viceversa la massa M di acqua che costituisce il corpo C_1 (trascuriamo per semplicità l'effetto dovuto ad agitatore, termometro, etc., effetto del quale si può peraltro tener conto), si sarà scaldata da T_1 a T_0 e, conformemente alla 1.5 avrà acquistato la quantità di calore

$$Q_1 = M(T_0 - T_1)$$

essendo pari ad 1 il calore specifico dell'acqua. Se il calorimetro è fatto bene, ossia se nessun altro corpo interviene perdendo o acquistando calore, dovrà essere $Q_1 = Q_2$, e cioè

$$mc(T_2 - T_0) = M(T_0 - T_1) \quad (1.6)$$

³Vedremo in seguito come il calore specifico di una sostanza dipenda, in genere, anche dalla temperatura, per cui nella definizione di cui sopra è più esatto precisare: innalzare da $14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $15,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, specificando cioè a partire da quale temperatura si considera l'aumento di $1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

possiamo ricavare T_0 e otteniamo

$$T_0 = \frac{MT_1 + cmT_2}{M + cm} \quad (1.7)$$

Una semplice verifica mostra che tale espressione è in perfetto accordo coi vari risultati sperimentali sopra illustrati, che quindi si può dire siano adeguatamente descritti dalla formula 1.5. L'espressione 1.5 che lega il calore ceduto o assorbito alla conseguente variazione di temperatura costituisce la prima legge fondamentale della calorimetria. Vogliamo chiudere questo paragrafo accennando che la determinazione dei calori specifici si effettua appunto con misure calorimetriche del tipo descritto. In pratica, da una espressione del tipo 1.6 viene ricavato “ c ” conoscendo M, m, T_1 , e T_2 e misurando T_0 . Ricordiamo infine che, dato un corpo omogeneo di massa m ed il cui calore specifico sia c , il prodotto cm prende il nome di CAPACITÀ TERMICA. Quando un corpo non sia omogeneo la sua capacità termica sarà una somma del tipo $c_1m_1 + c_2m_2 + \dots + c_nm_n$, ove $m_1, m_2, \dots, m_n$ sono le masse delle varie parti omogenee, e $c_1, c_2, \dots, c_n$ i rispettivi calori specifici. I calori specifici sono grandezze descriventi qualità, mentre le capacità termiche descrivono quantità. Abbiamo già fatto questa distinzione parlando di temperatura e calore. Essa si presenta continuamente nel corso della termodinamica, per cui si usa distinguere le grandezze in INTENSIVE (che descrivono qualità, come temperatura, calori specifici) ed ESTENSIVE (che descrivono quantità, come calore, capacità termica). Su tale distinzione avremo modo di tornare ampiamente nel seguito.

1.5 Calori di trasformazione. Calorimetro a ghiaccio di BUNSEN.

Esistono certe situazioni fisiche particolari nelle quali la legge 1.5 cade completamente in difetto. Supponiamo, infatti, di eseguire una esperienza del tipo di quello illustrato nel par. precedente, in cui come fluido calorimetrico usiamo una miscela di acqua e ghiaccio alla temperatura iniziale di $T_1 = 0^\circ C$. In questo caso troveremo (se alla fine c'è ancora ghiaccio nell'acqua) che anche $T_0 = 0^\circ C$. Ciò significa che mentre il corpo C_2 si è raffreddato da T_2 a $0^\circ C$, il cui fluido calorimetrico non si è scaldato affatto.

Ora, poiché c_1 si è raffreddato, esso, conformemente alla 1.5 avrà ceduto al fluido calorimetrico una quantità di calore

$$Q = mc(T_2 - T_0)$$

D'altra parte il fluido non varia la propria temperatura, il che comporterebbe l'assegnazione di una capacità termica $C = Q/\Delta T$ infinita, dato che $Q > 0$ mentre $\Delta T = 0$. Questo risultato, d'altra parte, è conforme a quanto accennato nel par.2, e cioè che quando in un sistema ha luogo una transizione di fase, la temperatura si mantiene costante. Infatti, nel nostro fluido calorimetrico, mentre la temperatura resta costante al valore di $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, una maggiore o minore quantità di ghiaccio passa in fusione. Solo qualora tutto il ghiaccio fosse fuso prima che il corpo C_2 si fosse raffreddato fino a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, si avrebbe un susseguente aumento di temperatura dell'acqua. Dobbiamo pertanto concludere che la 1.5 non può essere applicata a sistemi in cui abbia luogo un cambiamento di fase. In questi casi infatti si vede che il calore ceduto o assorbito è in relazione non con una variazione della temperatura (che, viceversa si mantiene costante), ma con la quantità (massa) di sostanza che subisce (nell'uno o nello altro verso) il cambiamento di fase.

Attraverso esperienze analoghe a quelle descritte nel par. precedente si può così ricavare quella che chiameremo seconda legge fondamentale della calorimetria, valida appunto per sistemi in cui sta avendo luogo un cambiamento di fase:

$$Q = \lambda m \quad (1.8)$$

Ivi Q è il calore scambiato dal sistema ed m la massa trasformata. Il coefficiente $\lambda(\text{cal/gr})$ dipende dalla particolare sostanza e dalla particolare trasformazione che questa subisce. Esso prende il nome di CALORE LATENTE (di fusione, di vaporizzazione, di sublimazione, etc. a seconda della trasformazione). Così, ad es., il calore latente di fusione del ghiaccio (a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sotto la pressione di 1 atm.) è pari ad 80 cal/gr. ciò significa che per fondere a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, un grammo di ghiaccio assorbirà 80 calorie. Analogamente un grammo di acqua, solidificando, sempre a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, cederà 80 calorie.

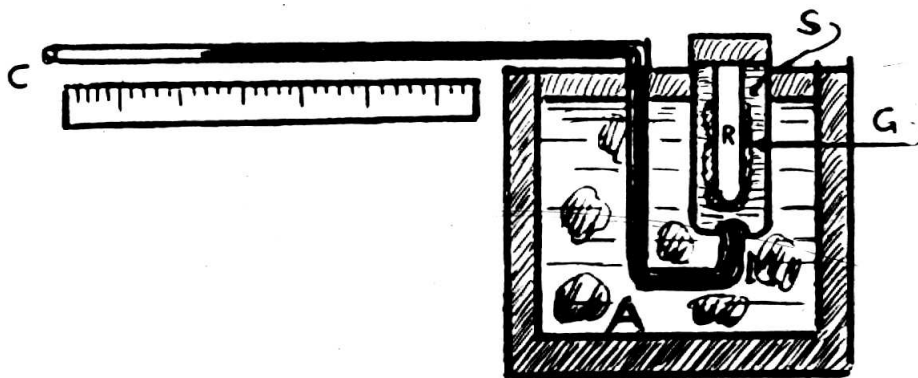


fig.6

Un calorimetro che sfrutta questo fenomeno, misurando cioè le quantità di calore che un corpo cede o assorbe attraverso la misura della massa trasformata di una assegnata sostanza è il calorimetro a ghiaccio di BUNSEN (fig.6). Essenzialmente esso è costituito da una provetta V a doppia parete. Nella intercapedine S fra le due pareti si trova acqua distillata. La provetta è immersa in un recipiente A contenente acqua e ghiaccio, alla temperatura di $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Inferiormente è in comunicazione con un tubo M ripiegato e pieno di mercurio, terminante con un capillare C . Prima di usare l'apparecchio si introdurrà (in R) nella provetta un corpo a temperatura minore di $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (per es. una miscela frigorifera di acqua e sale). Ciò provocherà la solidificazione di una parte dell'acqua contenuta nell'intercapedine S con conseguente formazione di una guaina di ghiaccio G . Rimossa la miscela frigorifera l'apparecchio è pronto per essere usato. Supponiamo, ad es., di voler misurare il calore specifico c di una certa sostanza. Ne prenderemo allora una masserella m , la porteremo ad una temperatura $T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e la introdurremo in R. Ivi il corpo si raffredderà fino a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, cedendo il calore

$$Q = mcT \text{ (con } T \text{ in } ^{\circ}\text{C)} \quad (1.9)$$

Questo calore provocherà la fusione di una parte del ghiaccio G . Poiché il ghiaccio fondendo diminuisce di volume, ciò provocherà una contrazione del mercurio nel capillare.

Dallo spostamento del mercurio e conoscendo la variazione di volume che il ghiaccio subisce quando fonde, è facile risalire alla massa M di ghiaccio fuso e quindi, applicando la 1.8 al calore sorbito

$$Q = \lambda M \quad (1.10)$$

Sempre nell'ipotesi che non vi siano scambi spuri di calore le due quantità 1.9 ed 1.10 potranno essere eguagliate, e forniscono

$$C = \frac{\lambda M}{mT}$$

Riepilogando, le relazioni fra calore e temperatura sono contenute nelle due leggi fondamentali 1.5 ed 1.8. Di esso varrà la prima quando non siano in gioco cambiamenti di stato fisico, nel qual caso varrà la seconda.

In ciascuna di tali leggi compare un coefficiente (calore specifico o calore latente) che caratterizza il comportamento del particolare tipo di materia con cui si ha a che fare, nei confronti dei fenomeni termici. Allo stato attuale tali coefficienti vanno pensati come grandezze primitive, empiricamente determinabili. Vedremo in seguito l'origine e la giustificazione microscopica di tali grandezze (cfr. cap.10 par.4).

1.6 Dilatazione dei corpi

Come anticipato nel par.2, una delle più evidenti manifestazioni connesse con le variazioni di temperatura è la variazione delle dimensioni dei corpi (dilatazione termica). Quando si fissa l'attenzione su una dimensione lineare di un corpo (ad es.: lo spigolo di un cubo) si dice di avere a che fare con la “dilatazione lineare”. Se invece si considerano le variazioni volumetriche, si parlerà di dilatazione cubica. Cominciamo col prendere in considerazione la dilatazione lineare. La legge secondo la quale la lunghezza di un oggetto varia al variare della temperatura può essere scritta sotto la forma

$$\ell(T) = \ell_0(1 + \alpha_T(T - T_0)) \quad (1.11)$$

dove $\ell(T)$ è la lunghezza alla temperatura T ed ℓ_0 la lunghezza ad una temperatura di riferimento T_0 . Il coefficiente α , in generale, non è una costante, ma è esso stesso funzione della temperatura, di modo che, in generale la 1.11 non descrive un andamento lineare.

Pertanto, per variazioni di temperatura non troppo grandi, spesso α può essere ritenuto costante, ossia la legge di dilatazione è approssimativamente lineare su brevi intervalli di temperatura. Alternativamente la legge di dilatazione può porsi sotto la forma

$$\ell(T) = \ell_0[1 + \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2 + \gamma(T - T_0)^3 + \dots] \quad (1.12)$$

cioè come uno sviluppo in serie di potenze di $(T - T_0)^4$. Nella 1.12 i coefficienti $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, sono costanti. Di nuovo, per $T - T_0$ sufficientemente piccolo potranno trascurarsi i termini di ordine superiore, data la crescente piccolezza dei coefficienti $\beta, \gamma, \dots$, e ricondursi come prima ad una dipendenza lineare. Nella tabella che segue sono riportati i valori del coefficiente α (che prende il nome di coefficiente di dilatazione lineare) per un certo numero di sostanze allo stato solido.

Accanto alla dilatazione lineare può considerarsi la dilatazione cubica o di volume, in cui, appunto, si prende in considerazione la variazione che subisce il volume V di un corpo quando se ne varia la temperatura, con un ovvio significato dei simboli si potrà scrivere:

$$V(T) = V_0(1 + \lambda_T(T - T_0)) \quad (1.13)$$

⁴Considerata ℓ come funzione di T e detto ℓ_0 il valore di ℓ per $T = T_0$, la 1.12 è uno sviluppo in Serie di Taylor della funzione (incognita) $\ell(T)$, nell'intorno del punto $T = T_0$. I coefficienti $\alpha, \beta, \dots$ dello sviluppo sono allora le derivate successive della funzione, calcolate sempre in $T = T_0$.

dove il coefficiente di dilatazione cubica λ_T è, come prima, una funzione della temperatura che può ritenersi circa costante in intervalli non troppo grandi.

COEFFICIENTI DI DILATAZIONE (A TEMP. AMBIENTE)			
Materiale	Coeff. ($^{\circ}C^{-1}$)	Materiale	Coeff. ($^{\circ}C^{-1}$)
Ottone	$18 \cdot 10^{-6}$	INVAR (lega di NI e Fe)	$9 \cdot 10^{-7}$
Rame	$17 \cdot 10^{-6}$	Ghiaccio	$5 \cdot 10^{-5}$
Ferro	$12 \cdot 10^{-6}$	Legno	$5 \div 50 \cdot 10^{-6}$
Platino	$8,8 \cdot 10^{-6}$	Quarzo $\parallel$ asse ottico	$8 \cdot 10^{-6}$
Vetro	$8 \cdot 10^{-6}$	Quarzo $\perp$ asse ottico	$13 \cdot 10^{-6}$

Tabella 1.1: Tabella 1

Equivalentemente può usarsi uno sviluppo in serie:

$$V(T) = V_0[1 + \lambda_T(T - T_0) + \mu(T - T_0)^2 + \dots] \quad (1.14)$$

e per valori abbastanza piccoli di $(T - T_0)$ ci si potrà arrestare al termine lineare. È facile vedere che tra il coefficiente di dilatazione lineare α ed il coefficiente di dilatazione cubica λ sussiste la relazione

$$\lambda = 3\alpha \quad (1.15)$$

Per vedere ciò, consideriamo ad es. un cubo di un dato materiale. Alla temperatura T_0 il suo spigolo sia ℓ_0 ed il suo volume $V_0 = \ell_0^3$. Alla temperatura T (non troppo diversa da T_0 per potere usare l'approssimazione lineare) si avrà

$$\ell = \ell_0(1 + \alpha(T - T_0))$$

e, di conseguenza

$$V = \ell^3 = \ell_0^3(1 + \alpha(T - T_0))^3 = \ell_0^3[1 + \alpha^3(T - T_0)^3 + 3\alpha^2(T - T_0)^2 + 3\alpha(T - T_0)]$$

Ora dei termini in parentesi quadra, i termini in α^2 ed α^3 sono praticamente trascurabili in confronto al termine lineare, per cui potrà scriversi

$$V = \ell_0^3(1 + 3\alpha(T - T_0)) = V_0(1 + 3\alpha(T - T_0))$$

che, confrontata con la 1.13 fornisce, appunto, la 1.15.

Naturalmente questo ragionamento, oltre che essere approssimato, presuppone che la dilatazione dei corpi avvenga in maniera ISOTROPA, ossia che la dilatazione lineare sia la stessa in ogni direzione. Ora, mentre per i liquidi e per i gas questo fatto si verifica sempre, i solidi ed in modo speciale le sostanze cristalline presentano quasi sempre una maggiore o minore anisotropia. Così ad es. per i cristalli di quarzo (cfr. Tabella 1) il coefficiente di dilatazione lineare vale $8 \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ lungo la direzione di simmetria del cristallo (asse "c"), mentre vale $13 \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C})^{-1}$ in direzione ortogonale alla prima. Di conseguenza una variazione di temperatura provocherà, in questo caso, anche una variazione di forma, oltre che di volume. Ad es. una sfera di quarzo cristallino, dilatandosi anisotropicamente, si deformerà assumendo una forma ellissoidale (ovviamente si tratta sempre di deformazioni piccolissime). Così come è stato accennato a proposito dei calori specifici e dei calori latenti, anche i coefficienti di dilatazione vanno considerati come coefficienti empirici che caratterizzano il comportamento della materia in risposta alle sollecitazioni di tipo termico. Vedremo al cap.6 par.6, come tutti questi coefficienti vadano inquadrati global mente. Una spiegazione microscopica della dilatazione dei corpi con conseguente giustificazione dei vari coefficienti trascende la materia qui trattata, ed è oggetto di studio della struttura della materia. In ogni caso, appare chiaro come, essendo la materia costituita da parti (atomi, molecole) tenute insieme da forze di diversa natura ed intensità, gli effetti macroscopici di dilatazione, dipenderanno fortemente dalle caratteristiche microscopiche (forma e struttura delle molecole, intensità e leggi di variazioni delle forze, etc).

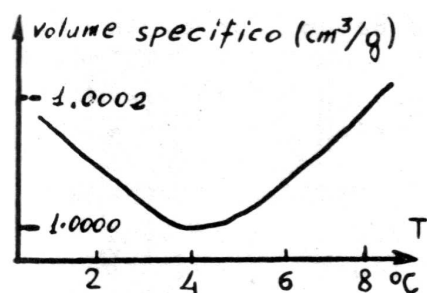


fig.7

Si spiega così come il comportamento termico sia notevolmente diverso da corpo a corpo e, per uno stesso corpo possa dipendere dallo stato di aggregazione e dalla temperatura. Citiamo, a titolo di esempio, il comportamento, in un certo senso anomalo dell'acqua allo stato liquido. Infatti l'acqua si contrae anziché dilatarsi fra 0° e 1°C , e solo oltre i 1°C si dilata al crescere della temperatura come accade per la maggior parte dei corpi (v. fig.7). Tale comportamento anomalo può essere spiegato (grossolanamente)

dal fatto che l'acqua può assumere una diversa struttura (nella configurazione molecolare) che implica un volume specifico *minore*, e che richiede un conferimento di energia (calore) per essere attuata.

1.7 Conduzione del calore

Ricordando quanto detto al par.4, notiamo che uno degli attributi del calore è quello di potersi propagare, trasmettersi, sia in seno ad un corpo che da un corpo ad un altro. I meccanismi che presiedono alla conduzione del calore sono, ovviamente, di origine microscopica, ed il loro studio dettagliato non può essere ora sviluppato. Come al solito noi ne esamineremo qui gli aspetti macroscopici, che possono essere descritti mediante opportuni coefficienti empirici, in maniera analoga a quanto visto, ad es., per la dilatazione termica.

Usualmente si considerano tre processi mediante i quali il calore può propagarsi da un corpo all'altro, o in seno alla materia. Tali processi sono la conduzione, la convezione e l'irraggiamento. L'ultimo processo consiste, in realtà, in una emissione di energia, portata da onde elettromagnetiche, che sono irradiate da un corpo in misura tanto maggiore quanto più elevata ne è la temperatura. Noi non ci occuperemo qui di tale fenomeno.

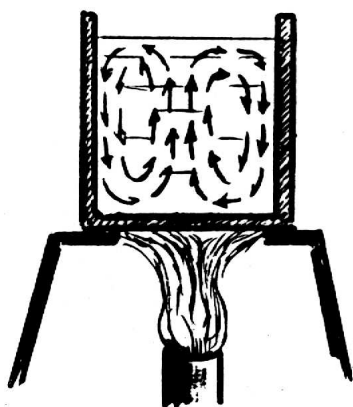


fig.7'

Il fenomeno della convezione è un processo caratteristico dei sistemi allo stato fluido. Ivi, differenze di temperatura fra le varie regioni del fluido, provocando differenze di densità, e, di conseguenza, flussi di materia. Il calore, in processi di questo tipo, viaggia insieme alla materia che lo possiede. Così, ad esempio, in una pentola piena di acqua scaldata dal fondo (fig.7') l'acqua più calda in prossimità del fondo risulta più dilatata e quindi meno densa di quella circostante. In virtù del principio di Archimede tale acqua tenderà a salire portando seco il calore che possiede e che così finirà col giungere alle regioni superiori, più

fredde. Ivi l'acqua, raffreddandosi, aumenta di densità, e tenderà a scendere verso il basso chiudendo il ciclo. Fenomeni analoghi, sebbene su scala incomparabilmente maggiore, danno in natura luogo a certe correnti marine, ai venti costanti o periodici (come gli alisei o i monsoni) e in genere a vasti movimenti dell'idrosfera e della atmosfera. Invece, per quanto riguarda la conduzione vera e propria, si ha un trasporto di calore non accompagnato da trasporto di materia. Questo processo è caratteristico dei solidi: una sbarra metallica scaldata alla fiamma ad una estremità diviene ben presto rovente in ogni suo punto, senza che per questo si sia avuto alcuno spostamento di materia.

Per poter descrivere questo tipo di processo, occorre introdurre il cosiddetto COEFFICIENTE DI CONDUCIBILITÀ TERMICA, che può essere definito come segue: Consideriamo (v.fig.8) una porzione omogenea del materiale che vogliamo studiare, compresa tra due basi PP , l'una delle quali è mantenuta ad una fissata temperatura T_1 , l'altra ad una fissata temperatura $T_2 < T_1$. Se l'estensione delle basi è molto maggiore della distanza d che le separa, si potrà ritenere trascurabile l'effetto prodotto dalle pareti laterali sulla situazione fisica in esame.

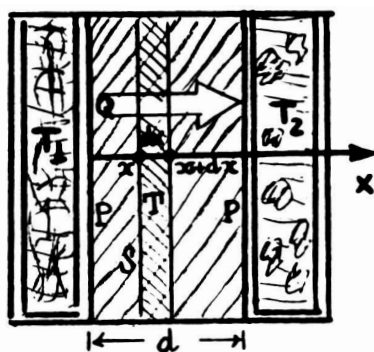


fig.8

Quest'ultima verrà a dipendere dalla sola coordinata x . Diremo allora di avere a che fare con un problema unidimensionale. Conformemente a quanto già sappiamo, la differenza di temperatura esistente tra le basi farà sì che calore si trasferisca continuamente da T_1 verso T_2 , e questo processo continuerà finché le temperature non si saranno eguagliate. Tuttavia noi possiamo fare in modo di evitare ciò, almeno per un tempo abbastanza lungo, mantenendo costanti sia T_1 , che T_2 , ad esempio usando acqua bollente in T_1 e ghiaccio fondente in T_2 (v.fig.8). Già sappiamo che in tal caso il

calore che passa da T_1 , a T_2 non varierà le rispettive temperature, ma servirà a far cambiare di stato (solido-liquido; liquido-vapore) una certa quantità di acqua. In tal modo abbiamo realizzata una situazione STAZIONARIA e cioè una situazione che non è di equilibrio ($T_2 \neq T_1$) ma che si mantiene tuttavia costante nel tempo grazie ad una variazione uniforme di alcuni parametri (per esempio la quantità di ghiaccio presente) esterni al sistema che stiamo considerando. In tale situazione si ha che, continuamente e con un ritmo costante, una certa quantità di calore attraversa il nostro sistema. In questo, cioè, si ha un FLUSSO DI CALORE. La temperatura del sistema non sarà eguale in ogni punto, ma varierà da punto a punto

$$T = T(x) \quad (1.16)$$

passando dal valore $T = T_1$ per $x = 0$ al valore $T = T_2$ per $x = d$. In queste condizioni, ovviamente, qualunque sezione del materiale, ortogonale ad x , sarà attraversata dalla stessa quantità di calore nello stesso tempo. Tale quantità, inoltre, potrà essere misurata, misurando, ad es., la quantità di ghiaccio che fonde ad ogni secondo, con un dispositivo analogo a quello usato nel calorimetro di Bunsen (cfr. par.5). Si riscontra allora che la

quantità di calore che fluisce nell'unità di tempo, Q/t , è proporzionale sia alla estensione S della sezione che alla differenza di temperatura $T_1 - T_2$ esistente agli estremi, ed è inversamente proporzionale alla distanza d che separa gli estremi stessi. In formula

$$\frac{Q}{t} = -KS \frac{T_2 - T_1}{d} \quad (1.17)$$

Ivi K prende il nome di “coefficiente di conducibilità termica”. La 1.17 ne definisce il significato, che possiamo ricavare supponendo un caso particolare in cui si abbia una sezione unitaria ($S = 1$), una differenza unitaria di temperatura ($T_1 - T_2 = 1$), una distanza unitaria ($d = 1$) ed un intervallo di tempo unitario ($t = 1$).

In tal caso risulta ovviamente $Q = K$ (numericamente con appropriate unità di misura). Si ha cioè che: “Il coefficiente di conducibilità termica rappresenta la quantità di calore che attraversa l'unità di superficie, nell'unità di tempo, quando una differenza unitaria di temperatura esiste tra due sezioni poste a distanza unitaria”.

Misurando le quantità di calore in calorie, e le altre grandezze nel sistema MKS , si ha di conseguenza che il coefficiente di conducibilità termica verrà misurato in: $cal/sec \cdot m \cdot ^\circ C$.

Una unità spesso usata in pratica è costituita da: $Kcal/h \cdot m \cdot ^\circ C$. Nella tabella che segue elenchiamo i valori della conducibilità per alcuni materiali.

CONDUCIBILITÀ (A TEMP. AMBIENTE)			
Sostanza	K ($Kcal/hm^\circ C$)	Sostanza	K ($Kcal/hm^\circ C$)
Argento	390	Marmo	2
Rame	327	Ghiaccio	1,80
Zinco	978	Acqua	0,36
Ferro	58	Legno	$\sim 0,15$
Piombo	30	Sughero	$\sim 0,04$
Mercurio	8	Feltro	0,03

Tabella 2

Si noti come la conducibilità sia molto piccola nei liquidi (e più ancora lo è nei gas). In tali materiali, infatti, il ruolo predominante è giocato dai fenomeni di convezione. Fra l'altro proprio per questo motivo è difficile valutare la conducibilità dei suddetti materiali, dato che eseguendo questa misura deve essere evitato ogni moto convettivo che falserebbe completamente i risultati. È noto, fra l'altro, che quando appunto si evitino i moti convettivi (p.es. includendo i gas in una rete di cellette, come accade col

polistirolo espanso, e coi tessuti di lana e simili) i gas risultano degli ottimi isolanti termici. La formula 1.17 può essere usata quando si abbia a che fare con materiali omogenei, ossia che abbiano in ogni punto le stesse proprietà. In caso contrario il coefficiente K acquisterebbe il significato di un coefficiente “medio”. Per questo motivo è utile riscrivere la 1.17 sotto forma differenziale, considerando cioè la quantità (infinitesima) di calore δQ che nel tempo (infinitesimo) dt attraversa la superficie (finita) S quando la differenza di temperatura fra punti la cui distanza (infinitesima) sia dx , valga dT . Si ottiene così:

$$\frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} = -K \frac{dT}{dx} \quad (1.18)$$

che consente di definire K anche quando questa varia da punto a punto, e sia cioè $K = K(x)$. Si noti che, in condizioni stazionarie, il primo membro della 1.18 deve essere costante ed indipendente da x . In caso contrario infatti dovrebbe esservi accumulo o diminuzione di calore in certi punti del mezzo, con che la temperatura varierebbe nel tempo contro l'ipotesi di stazionarietà. Ne consegue che se K non è una costante, ma dipende dal posto, anche la quantità (dT/dx) dovrà variare da punto a punto.

In altri termini mentre nel caso di materiale omogeneo la $T(x)$ è una funzione *lineare* di x , nel caso di materiale non omogeneo la $T(x)$ varierà comunque fra T_1 e T_2 , con l'unica condizione di essere monotona decrescente.

Mostriamo ciò con un esempio. Supponiamo di porci ancora nel caso di fig.8 ($T_1 = 100^\circ C$, $T_2 = 0^\circ C$) e sia lo spazio d fra le pareti costituito per 60 cm. di rame, e per 40 cm. di ferro (v. fig.9). Ci proponiamo di valutare l'andamento di T lungo l'asse x .

Dalla 1.18 ricaviamo

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{1}{K} \cdot \frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} \quad (1.19)$$

da cui, integrando

$$T = T_1 - \int_0^x \frac{1}{K} \frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} dx = T_1 - \frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} \int_0^x \frac{dx}{K}$$

ora, $K = K_{Cu} = \text{cost.}$ per $0 < x < d_1$, e $K = K_{Fe} = \text{cost.}$ per $d_1 < x < d$.

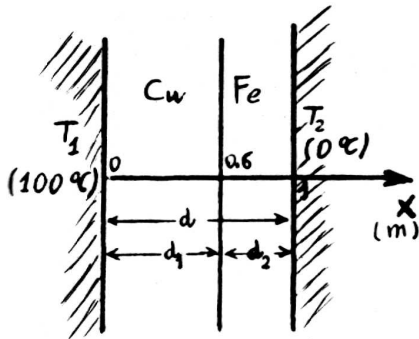


fig.9

Quindi per $0 < x < d_1$ si ottiene:

$$T = T_1 - \frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} \frac{x}{K_{Cu}} \quad (0 < x < d_1)$$

mentre per $d_1 < x < d$ si potrà spezzare l'integrale in due parti, una tra 0 e d_1 e l'altra tra d_1 e x , ottenendo:

$$T = T_1 - \frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} \left(\frac{d_1}{K_{Cu}} + \frac{x - d_1}{K_{Fe}} \right) \quad (d_1 < x < d)$$

Il valore del flusso termico $\frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt}$ può ottenersi imponendo che per $x = d$ deve essere $T = T_2$:

$$T_2 = T_1 - \frac{1}{S} \frac{\delta Q}{dt} \left(\frac{d_1}{K_{Cu}} + \frac{d_2}{K_{Fe}} \right)$$

da cui

$$\frac{1}{S} \frac{Q}{dt} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{d_1}{K_{Cu}} + \frac{d_2}{K_{Fe}}}$$

usando i dati del problema ed i valori indicati in tabella si può ottenere il risultato numerico.

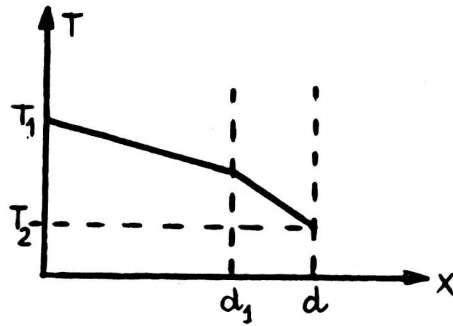


fig.10

L'andamento grafico di $T = T(x)$ è mostrato in fig.10. Come si vede la temperatura varia tanto più rapidamente quanto minore è la conducibilità termica del mezzo, conformemente alla 1.19, dalla quale si vede che la variazione (il gradiente) di T è inversamente proporzionale al coefficiente di conducibilità termica.

A Appendice al capitolo 1

A.1 Equazione di continuità per il calore

Consideriamo un volume V , limitato da una superficie S (fig11). Indichiamo con Q la quantità di calore contenuta in V . Già abbiamo detto che, a rigore, una tale frase non ha senso. (cfr. nota al par.5). Il calore non può essere posseduto da un corpo, ma solo trasmesso da un corpo ad un altro. Tuttavia in questo paragrafo la grandezza che ci interessa è la quantità dQ/dt , ossia una variazione temporale. A quest'ultima grandezza si pu'ò dare un senso fisico operativo, ad es. misurando come varia nel tempo la temperatura della materia contenuta in V , o misurando la velocità con cui ha luogo un cambiamento di fase e così via. Pertanto parleremo di Q con questa intesa: che di Q considereremo solo le variazioni.

Ciò premesso, introduciamo la densità di calore q , definita dalla relazione

$$Q = \int_V q d\tau \quad (\text{A.1})$$

dove l'integrale è esteso al volume V considerato, e $d\tau$ rappresenta l'elemento di volume

$$d\tau = dx dy dz$$

In generale q potrà essere funzione del posto oltre che del tempo:

$$q = q(x, y, z, t) \quad (\text{A.2})$$

Vogliamo ora considerare la variazione

$$\frac{dQ}{dt} = \int_V \frac{\partial q}{\partial t} d\tau$$

(Si noti che l'operazione di derivazione rispetto al tempo può essere effettuata entro il segno di integrale in quanto stiamo considerando un volume costante nel tempo). Faremo l'ipotesi del tutto generale che tale variazione

Un discorso analogo a quello che qui svolgeremo può essere fatto in maniera più completa e rigorosa nell'ambito del 1° principio, al quale rimandiamo.

sia provocata da due fattori:

1. Un fattore “interno” consistente nella produzione di calore entro il volume V . Definiamo perciò una sorgente di calore ($\sigma(x, y, z, t)$) che, moltiplicata per l'elemento di volume $d\tau$, fornisca la quantità di calore prodotta in tale elemento nell'unità di tempo.
2. Un fattore esterno consistente in un flusso di calore che può entrare o uscire dal volume V , attraverso la superficie S .

Definiremo perciò un vettore $\vec{J}$, densità di corrente termica, tale che la quantità $\vec{J} \cdot \vec{n} dS$ (dove $\vec{n}$ è la normale *uscende* relativa all'elemento dS di superficie) rappresenti la quantità di calore che fluisce attraverso dS nell'unità di tempo.

Ciò posto siamo in grado di scrivere l'equazione di bilancio:

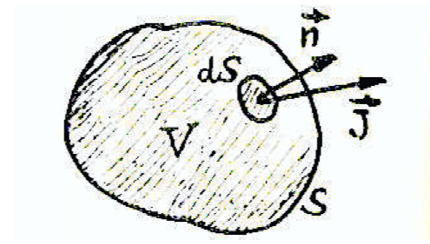


fig.11

$$\int_V \frac{\partial q}{\partial t} d\tau = \int_V \sigma d\tau - \int_S \vec{J} \cdot \vec{n} dS \quad (\text{A.3})$$

Il segno negativo al terzo integrale corrisponde alla scelta fatta per la normale (uscente). Esso esprime semplicemente il fatto che se il calore fluisce verso l'esterno, internamente se ne avrà una diminuzione.

L'integrale di superficie può ora trasformarsi in integrale di volume per mezzo del teorema di GAUSS, valido in generale per una qualunque grandezza vettoriale:

$$\int_S \vec{J} \cdot \vec{n} dS = \int_V \text{div } \vec{J} d\tau \quad (\text{A.4})$$

dove la divergenza di un vettore $\vec{J}$ è uno scalare definito da:

$$\text{div } \vec{J} = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (\text{A.5})$$

Con l'aiuto della [A.5](#) la [A.3](#) può porsi sotto la forma:

$$\int_V \left(\frac{\partial q}{\partial t} - \sigma + \text{div } \vec{J} \right) d\tau = 0 \quad (\text{A.6})$$

Ora le considerazioni fin qui fatte sono del tutto generali, ossia indipendenti dal particolare volume V su cui inizialmente si è fissata l'attenzione.

In altre parole la A.6 deve valere per ogni volume V , e ciò è possibile se e solo se si annulla la quantità sotto il segno di integrale.

Si ottiene così:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \sigma - \text{div } \vec{J} \quad (\text{A.7})$$

che rappresenta l'equazione di continuità per il calore.

In una equazione del tipo A.7, l'annullarsi del termine di sorgente σ costituisce l'affermazione di una legge di conservazione. Così, ad es., se invece del calore Q avessimo considerato la massa M , con che la quantità q sarebbe stata sostituita dalla densità ρ , il principio di conservazione della massa avrebbe implicato $\sigma = 0$, e

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}$$

(dove $\vec{J} = \rho \vec{v}$ corrisponderebbe al flusso di materia, che si muove con la velocità (locale) $\vec{v}$).

La presenza del termine di sorgente σ nella A.7 implica che il calore non gode di una proprietà di conservazione. Infatti, (come si vedrà nel seguito) il calore non è che una particolare forma di energia. Un principio di conservazione vale per l'energia totale, mentre la trasformazione di energia da una forma ad un'altra, come ad es. il calore, costituisce una possibile sorgente per quest'ultimo.

Torniamo ora per un momento al flusso termico definito dal vettore $\vec{J}$. È possibile decomporre tale vettore in due contributi:

$$\vec{J} = \vec{J}' + q\vec{v} \quad (\text{A.8})$$

Il vettore $q\vec{v}$ rappresenta la parte CONVETTIVA del flusso: il calore viene portato via in quanto la materia stessa, che è il supporto materiale di q , si muove con velocità $\vec{v}$.

Il vettore $\vec{J}'$, invece, rappresenta, la parte conduttiva del flusso: il calore fluisce in quanto tale (qualunque sia la sua effettiva essenza) senza implicare moto di materia.

Notiamo, infine, che nella equazione di continuità A.7 compare la derivata parziale $\partial q / \partial t$ o, come si dice, la derivata locale. In effetti, poichè in generale $q = q(x, y, z, t)$, considerare la $\partial q / \partial t$ equivale a pensare di fissarsi in un punto dello spazio e vedere, ivi, come varia q nel tempo. C'è però luogo a considerare anche la quantità dq/dt , che prende il nome di derivata sostanziale o idrodinamica, la quale implica la conservazione della quantità q pensata come legata a quella particella materiale che nell'istante t occupa la posizione x, y, z . In tal caso q varia sia in quanto dipende direttamente

da t sia in quanto vi dipende *tramite* le coordinate. Fra le due derivate sussiste la relazione:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial q}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial q}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial t} + \text{grad}(q \cdot \vec{v}) \quad \left(\begin{array}{l} x_1 \equiv x \\ x_2 \equiv y \\ x_3 \equiv z \end{array} \right) \quad (\text{A.9})$$

Se ora usiamo l'equazione di continuità A.7 e teniamo conto della A.8 otterremo

$$\frac{dq}{dt} = \sigma - \text{div} \vec{J}' - \text{div}(q \cdot \vec{v}) + \text{grad}(q \cdot \vec{v})$$

Notando infine che $\text{div}(q \cdot \vec{v}) = q \text{div} \vec{v} + \text{grad}(q \cdot \vec{v})$ si ottiene:

$$\frac{dq}{dt} = \sigma - \text{div} \vec{J}' - q \text{div} \vec{v} \quad (\text{A.10})$$

In tutti quei casi in cui $\text{div} \vec{v} = 0$ e cioè quando la materia che si considera è in quiete ($\vec{v} = 0$) o quando ad es. si tratta con un flusso incompressibile ($\text{div} \vec{v} = 0$) ci si riduce a:

$$\frac{dq}{dt} = \sigma - \text{div} \vec{J}' \quad (\text{A.11})$$

in cui compare solo il termine di flusso conduttivo

Riepilogando quanto si è detto, fissiamo l'attenzione sull'equazione A.7: tale equazione esprime in forma matematica locale (cioè punto per punto) un principio di continuità. Il suo significato fisico diviene trasparente quando la si integri, considerando un volume fissato V , di superficie S .

In tal caso il primo membro esprime di quanto varia, nel tempo, la quantità di calore contenuta in V . Il secondo membro esprimerà allora le cause di questa variazione. L'integrale della quantità σ rappresenterà la parte di calore che si viene a creare (o a distruggere) entro il volume V , mentre l'integrale della divergenza, trasformabile in un flusso, darà conto del calore che è fluìto da (o verso) l'esterno attraverso la superficie S che limita V .

Qualora manchi il termine di sorgente ($\sigma = 0$), la equazione si riduce a

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}$$

ed esprime come la variazione del contenuto di calore in V sia esclusivamente dovuta al calore che fluisce attraverso S (legge di conservazione).

A.2 La conduzione del calore

Come si è visto al par.8, la densità di corrente termica di conduzione

$$J'_n = \frac{1}{S} \frac{\delta q}{\delta t}$$

rappresenta la quantità di calore che fluisce nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie, normalmente a questa. Essa è legata alla variazione della temperatura fra due punti infinitamente vicini. Nel caso unidimensionale si è visto che tale relazione è espressa da (cfr. 1.18):

$$J'_x = -K \frac{\partial T}{\partial x}$$

Questa relazione può essere generalizzata al caso tridimensionale (e anche non stazionario) in cui cioè $T = T(x, y, z, t)$, scrivendo

$$\vec{J}' = -K \text{grad } T \quad (\text{A.12})$$

L'unica ipotesi contenuta nella A.12 è che si abbia a che fare con un materiale isotropo, per il quale, cioè, la conducibilità termica K non dipende dalla direzione. Riprendiamo ora l'equazione di continuità A.7 e poniamoci nel caso in cui:

1. non vi siano sorgenti termiche ($\sigma = 0$). Ciò significa che non consideriamo processi in cui energia di altra specie si trasformi in calore.
2. Non si abbiano processi convettivi, ossia $\vec{J} = \vec{J}'$ come è il caso, ad es., per la conduzione di calore nei solidi. In tal caso scriveremo:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\text{div } \vec{J} \quad (\text{A.13})$$

Escludendo, ancora, la possibilità di cambiamenti di fase, la variazione della “densità di calore” relata alla variazione di temperatura tramite la prima legge fondamentale della calorimetria (1.8):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{A.14})$$

dove c è il calore specifico e ρ la densità del mezzo considerato. Usando ora la A.12 e la A.14, l'equazione di conservazione A.13 diventa

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = K \text{div grad } T$$

che può anche scriversi

$$\Delta T = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{A.15})$$

dove si è posto

$$D = K/c\rho$$

e Δ rappresenta l'operatore laplaciano che è appunto eguale a $(div \cdot grad)$. La A.15 è l'equazione che regola la conduzione del calore¹. Una volta assegnati i parametri che caratterizzano la materia (e cioè K, c, ρ), assegnata una *distribuzione iniziale* per la temperatura, ed assegnate le cosiddette *condizioni al contorno* ossia il valore e il comportamento della funzione T sulla superficie limite del corpo che si sta studiando, la A.15 è in grado di fornire la T come funzione del posto e del tempo, ossia ci dice come, a partire dagli assegnati valori iniziali, la T vada variando al trascorrere del tempo in ogni punto del corpo che si sta studiando. Nel caso particolarmente semplice in cui la funzione incognita T dipende solo dalla coordinata x (oltre che dal tempo) ossia nel caso unidimensionale, la A.15 diventa:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{A.16})$$

possiamo tentare di risolvere un'equazione di questo tipo supponendo che la $T(x, t)$ sia esprimibile come prodotto di una funzione $f(x)$ che dipende solo dalla x , e di una funzione $g(t)$ che dipende dalla sola t :

$$T(x, t) = f(x)g(t)$$

Sostituendo nella A.16 e dividendo ambo i membri per $f \cdot g$ si ottiene:

$$\frac{1}{f} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial t} \quad (\text{A.17})$$

Ora il secondo membro contiene quantità che dipendono solo da t , e il primo membro contiene quantità che dipendono *solo* da x . Perché l'eguaglianza sia possibile identicamente, l'unica possibilità è che ambo i membri si riducano ad una (stessa) costante. Detta costante non può che essere una quantità negativa, perché in caso contrario (come si vedrà meglio nel seguito) si giungerebbe ad un assurdo fisico, in quanto la temperatura verrebbe a

¹Tale equazione, fra l'altro, ha una notevole importanza storica, in quanto è dal suo studio che FOURIER dedusse per la prima volta i celebri teoremi relativi agli sviluppi in serie trigonometriche che prendono il suo nome.

crescere nel tempo oltre ogni limite. Indicando allora tale costante negativa con $-\omega^2$, la A.17 si spezza nelle due equazioni

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \omega^2 f = 0 \\ \frac{\partial g}{\partial t} + D\omega^2 g = 0 \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

La seconda si risolve subito ponendo

$$g(t) = Ce^{\alpha t}$$

e sostituendo, con che si ha

$$\alpha = -\omega^2 D$$

per cui

$$g(t) = Ce^{-\omega^2 Dt} \quad (\text{A.19})$$

La prima si riconosce subito essere un'equazione armonica, la cui ben nota soluzione può scriversi sotto la forma

$$f(x) = A \cos \omega x + B \sin \omega x \quad (\text{A.20})$$

Unendo insieme questi due risultati si ha la richiesta soluzione per T :

$$T(x, t) = (a \cos \omega x + b \sin \omega x) e^{-\omega^2 Dt} \quad (\text{A.21})$$

dove $a(= AC)$, $b(= BC)$ ed ω sono costanti da determinare in base alle condizioni iniziali ed al contorno particolari di ogni assegnato problema. Supponiamo, in particolare, di avere le seguenti condizioni al contorno:

$$\left. \begin{array}{l} T = 0 \quad \text{per } x = 0 \text{ e per ogni } t \\ T = 0 \quad \text{per } x = \ell \text{ e per ogni } t \end{array} \right\} \quad (\text{A.22})$$

Un caso fisico di questo genere si presenta quando ad es., si voglia studiare il comportamento termico di un filo di lunghezza ℓ i cui estremi siano mantenuti ad una fissata temperatura costante (la scelta del valore $T = 0$ non fa perdere generalità, data l'arbitrarietà con cui può scegliersi lo zero dalla scala termometrica); in tal caso, oltre alle condizioni al contorno A.22 occorrerà fissare, per ogni caso particolare, anche le condizioni iniziali, ossia assegnare la distribuzione della temperatura lungo tutto il filo all'istante $t = 0$:

$$T(x, 0) = F(x) \quad (\text{A.23})$$

Con $F(x)$ funzione nota. Le condizioni A.22, dovendo valere per ogni t , e quindi in particolare anche per $t = 0$, impongono che per $x = 0$ e per $x = \ell$ deve annullarsi la quantità in parentesi della A.21

Allora dalla condizione $T = 0$ per $x = 0$ si ricava: $a = 0$, mentre dalla condizione $T = 0$ per $x = \ell$ si ricava $\omega = n\pi/\ell$ con n numero intero qualsiasi. Ad ogni valore di n corrisponderà quindi una particolare soluzione del tipo:

$$T_n(x, t) = \left(b_n \sin \frac{n\pi}{\ell} x \right) \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} Dt \right) \quad (\text{A.24})$$

Poiché, poi, l'equazione di partenza A.16 è lineare, la soluzione più generale si otterrà sommando tutte le (infinite) possibili soluzioni particolari del tipo A.24

$$T(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(b_n \sin \frac{n\pi}{\ell} x \right) \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} Dt \right) \quad (\text{A.25})$$

Ora l'insieme dei coefficienti b va determinato in modo da soddisfare la A.23. Ponendo $t = 0$ nella A.25 si otterrà:

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin \frac{n\pi}{\ell} x \quad (\text{A.26})$$

e cioè i coefficienti b sono i coefficienti dello sviluppo di FOURIER in serie di soli seni dell'assegnata distribuzione iniziale di temperatura. I metodi usuali dell'analisi di Fourier consentono di invertire l'ultima relazione, ed ottenere quindi

$$b_n = \frac{2}{\ell} \int_0^{\ell} F(x) \left(\sin \frac{n\pi}{\ell} x \right) dx \quad (\text{A.27})$$

che completa la soluzione del problema.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 1

1. Per quanto riguarda misure di carattere termologico (calorimetri, termometri, ecc.), si veda un testo di Fisica pratica (per es.: CASTELFRANCHI Fisica sperimentale e applicata, vol.I -Hoepli) o un testo di Esperimentazioni di Fisica.
2. Maggiori dettagli matematici ed applicazioni particolari di problemi di conduzione del calore possono vedersi in E. PERSICO, Introduzione alla fisica-matematica- Zanichelli.
3. Una rigorosa discussione sull'equazione di continuità, inquadrata nel principio di conservazione dell'energia può trovarsi in:
P. GLAUDSOLF e I. PRIGOGINE, Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations - Ed. Wiley, Interscience.
Si veda anche a tale proposito l'appendice al cap.4 di questo testo.

2 LA TRANSIZIONE FRA TERMOLOGIA E TERMODINAMICA

2.1 L'Energia in meccanica

In meccanica abbiamo imparato a conoscere alcune forme d'energia, come ad es. l'energia cinetica posseduta da un punto materiale di massa m in virtù del suo moto:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.1)$$

o che l'energia cinetica associata ad un corpo rotante, il cui momento d'inerzia rispetto all'asse di rotazione sia J :

$$E_{cin} = \frac{1}{2} J \omega^2 \quad (2.2)$$

Abbiamo altresì avuto a che fare con la cosiddetta energia potenziale, che un sistema fisico possiede in virtù della propria configurazione e della esistenza di particolari campi di forza. Di questo tipo è ad es. l'energia potenziale che possiede una molla di costante elastica K , compressa per una lunghezza d :

$$E_{pot} = \frac{1}{2} K d^2 \quad (2.3)$$

o anche l'energia potenziale posseduta da un punto di massa m in virtù della sua posizione h nel campo di forza della gravità:

$$E_{pot} = mgh \quad (2.4)$$

In maniera analoga, studiando altri campi della fisica si è condotti a considerare altre specie di energia, come ad es. l'energia immagazzinata in un condensatore elettrico di capacità C caricato ad una differenza di potenziale V :

$$E = \frac{1}{2} C V^2$$

o anche l'energia associata ad una bobina di induttanza L in cui scorra una corrente elettrica i :

$$E = \frac{1}{2} Li^2$$

Gli esempi potrebbero facilmente moltiplicarsi. Ciò che è meno facile è fornire una definizione completamente generale d'energia; spiegare cioè a priori cosa si intende esattamente con questo termine e a cosa ci si riferisce come concetto, pur essendo tale concetto uno dei più importanti non solo di tutta la fisica, ma delle scienze in genere. L'etimologia della parola ENERGIA (dal greco $\varepsilon\nu\varepsilon\rho\gamma\varepsilon\iota\alpha$) deriva dalla "capacità di compiere un lavoro". Quando due sistemi fisici interagiscono l'uno con l'altro, in entrambi si verifica una serie di trasformazioni, e l'energia messa in gioco rappresenta, in qualche modo, il prezzo che occorre pagare per ottenere dette trasformazioni. In questo senso il contenuto energetico di un sistema starebbe a rappresentare la capacità che tale sistema possiede, in potenza, di provocare trasformazioni in altri sistemi coi quali venga fatto opportunamente interagire. Se si vuole essere più rigorosi occorre riferirsi alle formulazioni più assiomatiche della dinamica analitica. In tal modo sarà possibile vedere che l'esistenza della energia, e la sua *proprietà fondamentale di conservazione*, sono conseguenze estremamente generali di principi primi (cfr. Vol. I).

Noi qui ci limitiamo a dare un brevissimo cenno riepilogativo di un tale procedimento. Usualmente, in un corso elementare di meccanica, il ruolo fondamentale è giocato dalla seconda legge della dinamica

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \quad (2.5)$$

(dove $\vec{p}$ è la quantità di moto totale del sistema) a partire dalla quale, quando siano note le forze agenti è possibile determinare la dinamica di un sistema (per lo meno in via teorica e prescindendo da eventuali difficoltà di ordine matematico). Esiste però un approccio alternativo, fondato sul cosiddetto "principio di minima azione" o "principio di Hamilton". Secondo tale principio ogni sistema fisico, la cui configurazione è individuata da certe coordinate generalizzate q_i (che possono essere coordinate cartesiane, angoli, etc.) e dalle rispettive velocità generalizzate $\dot{q}_i$, resta caratterizzato da una funzione caratteristica detta LAGRANGIANA:

$$L = L(q_i, \dot{q}_i, t) \quad (2.6)$$

tale che il suo integrale, fatto rispetto al tempo (che prende il nome di AZIONE):

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i, t) dt \quad (2.7)$$

assume il valore minimo quando le q_i e le $\dot{q}_i$ variano nel tempo in una ben precisa maniera, che è la descrizione della effettiva dinamica del sistema. In altre parole, se vogliamo trovare le leggi del moto, ossia la maniera con cui le coordinate e le velocità dipendono dal tempo, dovremo trovare quelle funzioni $q_i(t)$ e $\dot{q}_i(t)$ che, sostituite nella 2.7 rendono minimo il valore di S .

Si tratta di un problema di minimo, che la matematica è in grado di risolvere con metodi standard. Imponendo che l'azione sia minima si perviene alle cosiddette equazioni di Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (2.8)$$

e di tali equazioni se ne ha per ogni coordinata, ossia una per ogni grado di libertà. Consideriamo ora un sistema isolato, ossia tale che su di esso non influisca alcun corpo che non sia compreso nel sistema stesso. Per un tale sistema possiamo fare l'ipotesi che la Lagrangiana *non dipenda esplicitamente dal tempo*. Una tale ipotesi è completamente generale, ed equivale ad affermare che il tempo è una grandezza omogenea, ossia che non esistono istanti privilegiati. In altre parole, si sta affermando che la trasformazione $t \rightarrow t + cost$, ossia una traslazione nel tempo, non deve alterare la dinamica di un sistema isolato.

Come studiato nel vol.I si può dimostrare che per un sistema isolato, nel corso del suo moto la quantità

$$E = \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - L = cost \quad (2.9)$$

si mantiene costante. Tale quantità riceve il nome di ENERGIA TOTALE del sistema. Dunque l'esistenza dell'energia e la sua conservazione sono conseguenza diretta della invarianza del sistema rispetto alle traslazioni temporali.

È evidente che la validità generale della 2.9, e cioè del principio di conservazione dell'energia è strettamente legata all'avere considerato correttamente tutti i gradi di libertà (ossia tutte le effettive coordinate generalizzate necessarie a descrivere il sistema).

Può accadere spesso di considerare un sistema in maniera un po' approssimativa, considerandone cioè solo i gradi di libertà più appariscenti. In tal caso si potrà riscontrare una non conservazione della energia, come conseguenza del fatto che una parte della energia fluisce nei gradi di libertà non considerati.

Così, ad esempio, se due sfere rigide cave, nel cui interno sono alloggiati dei punti materiali, vengono ad urtarsi (cfr. fig.1), qualora non considerassimo i gradi di libertà interni, ossia non tenessimo conto delle possibilità di

moti dei punti contenuti entro le sfere, verremo a riscontrare un urto non elastico, in cui, cioè, non si ha, apparentemente, conservazione dell'energia: la apparente perdita di energia corrisponderebbe evidentemente a quella parte che, come energia cinetica si è trasferita ai gradi interni di libertà, non considerati.

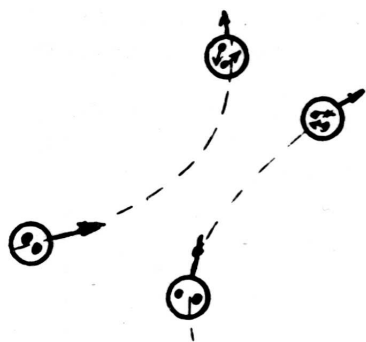


fig.1

Una indagine di questo tipo, ossia la ricerca dei gradi di libertà nascosti di un sistema, per giustificare apparenti eccezioni al principio di conservazione dell'energia, è l'indagine che conduce, appunto, alle teorie meccanicistiche del calore, come vedremo nel seguito (cfr. par.5 di questo capitolo).

2.2 Evoluzione storica del concetto di calore

Il percorso fatto dalla scienza per giungere dalla vecchia teoria del calorico (v.cap.1, par.4) al concetto attuale di calore, è un percorso molto lungo e complicato, e risulta strettamente intrecciato con numerose altre discipline come la meccanica la dinamica dei fluidi, l'elettrologia etc. Fra l'altro, quello che oggi, alla luce delle attuali conoscenze, possiamo ricostruire come un progresso graduale da concetti empirici primitivi e poco soddisfacenti verso formulazioni più generali e rigorose, in realtà rappresentò, a suo tempo, un periodo di notevole confusione in cui concetti vecchi e nuovi, pregiudizi e scienza, coesistevano strettamente intrecciati. Possiamo qui elencare un certo numero di fatti che, in maniera più o meno evidente, fanno sentire la loro influenza nel mondo della scienza, nel periodo a cavallo del 1800. Da un lato l'enorme sviluppo della meccanica classica col suo rigoroso determinismo e l'eleganza della sua veste logico-matematica (ad opera dello stesso Newton, e successivamente di Laplace, Lagrange, Hamilton, Iacobi), pesa su tutto il mondo scientifico introducendo sempre più la convinzione che una spiegazione di tipo meccanicistico doveva stare alla base di ogni fenomeno, non solo fisico ma anche chimico e addirittura biologico. D'altra parte si va sempre più affermando una idea "atomica", che porta seco la possibilità di risolvere il complicato comportamento macroscopico dei corpi ad un più semplice comportamento di loro minutissimi costituenti elementari. Le due idee convergono, nel senso che, pensati gli "atomi" come punti

materiali, ed applicando ad essi la meccanica classica ogni comportamento macroscopico ne deve seguire.

È in questo senso che Laplace afferma che un super-matematico, qualora gli fosse noto in un istante lo stato dell'universo, potrebbe rigorosamente predirne il futuro e ricostruirne il passato.

In questo contesto - precedendo la teoria del calorico - appare logico pensare al calore come energia microscopica (Bacone, Leibnitz), sia pure senza alcuna pretesa di spiegazione quantitativa. Lo studio dei fluidi getta però la prima ombra su questo panorama di speranze. Nel 1753 Eulero è costretto a rinunciare alla formulazione atomistica. Egli è condotto ad ammettere che se vale un'ipotesi di tipo atomico, la meccanica newtoniana non può essere valida. La rinuncia all'ipotesi atomica, e cioè l'introduzione di distribuzioni continue di materia, insieme alla meccanica newtoniana, conduce al grande successo della dinamica dei continui. Su questa scia nasce la teoria del calorico, e con essa la prima formulazione quantitativa della termologia (I. Black, 1760) con l'affermazione della prima legge fondamentale

$$Q = mc\Delta T$$

Lo stesso Black (1762) trova successivamente la generalizzazione di questa legge, con l'introduzione di calori latenti. Più tardi (1780) Laplace e Lavoisier migliorarono ancora le cose con la scoperta che i calori specifici dipendono essi stessi della temperatura. In tal modo prende forma autoconsistente una teoria del calorico. Ogni corpo, ad una certa temperatura T possiede una certa quantità di "fluido calorico":

$$Q(T) = Q(T_0) + \int_{T_0}^T C(T) dT \quad (2.10)$$

dove T_0 è una fissata temperatura, e la "capacità termica" del corpo, $C(T)$, è definita in modo da tenere conto del calore specifico $c(T)$, che da un contributo proporzionale alla massa, $mc(T)$, e degli eventuali cambiamenti di fase che il corpo ha subito fra T_0 e T e che comportano i rispettivi calori latenti Q_L .¹

¹In termini matematici moderni si potrebbe scrivere :

$$C(T) = mc(T) + \sum_i \delta(T - T_i) Q_{L_i}$$

la somma essendo estesa a tutte le transizioni di fase possibili per il corpo che abbiano luogo alle temperature T_i ed a cui sono associati i calori latenti, Q_i e dove δ è la funzione "delta" di Dirac.

La crisi della teoria del calorico giunse quando si cominciò a prestare sempre maggiore attenzione alla produzione di calore per mezzo di lavoro meccanico (Rumford). La conclusione fu che non esiste limite alla quantità di calore che può meccanicamente prodursi [per es. mediante attrito]. Dunque il calore non obbedisce ad una legge di conservazione e non può pertanto essere una sostanza. L'unica possibilità apparve allora quella di tornare alla spiegazione meccanica che si era abbandonata cinquant'anni prima. L'elemento nuovo che però comincia ad acquistare importanza è l'idea che la "conservazione" di qualcosa è un principio basilare. Il calorico non si conserva, quindi non può esistere. Si apre la strada verso un'idea più generale: quella della conservazione della energia, di cui il calore finirà con l'essere una forma. Si noti però che da queste idee alla moderna termodinamica il passo non è breve. Una grossa difficoltà, fra l'altro è rappresentata dalla constatazione che, mentre il lavoro meccanico può sempre trasformarsi in calore, la trasformazione inversa non sempre è possibile. La sintetizzazione di "trasformazione di energia da una forma ad un'altra" e di "conservazione globale della energia" si concretizza in due schemi. L'uno, che si riferisce idealmente a processi completamente reversibili, culmina nei lavori di Carnot e di Kelvin (~ 1850), in cui al posto del calorico comincia a comparire una grandezza che, secondo quegli autori, doveva essere di quello sostitutiva, e che oggi possiamo identificare con l'entropia.

L'altro schema punta decisamente sulla equivalenza fra calore e lavoro (Mayer, Joule, ~ 1840) e quindi su trasformazioni del tipo che oggi chiamiamo irreversibili. Possiamo dire che l'inizio della moderna termodinamica si ha con l'unificazione in un tutto coerente di questi due schemi, unificazione iniziata da Clausius. Nell'appendice di questo capitolo riporteremo, brevemente ed usando un linguaggio e un simbolismo più moderno, lo sviluppo di tali idee.

2.3 Il passaggio dalla dinamica alla termodinamica

Due fatti, fondamentalmente, conducono allo studio della termodinamica. Il primo, cui già si è accennato nel cap.I, consiste nella constatazione che le proprietà *meccaniche* di un corpo (i moduli di elasticità, la compressibilità, le dimensioni, etc.) dipendono dallo stato termico del corpo stesso, per cui una descrizione di *quest'ultimo* è *indispensabile se si vuole avere una descrizione completa* del sistema.

Il secondo fatto consiste nella constatazione che, se si vuole salvare il principio di conservazione dell'energia, occorre introdurre, accanto alle note forme di energia meccanica (cinetica e potenziale) una diversa forma di e-

nergia, che prende il nome di calore². L'esistenza del primo fatto, da solo, implica lo sviluppo della pura e semplice termologia (cfr. cap.1), mentre è il secondo fatto che conduce alla termodinamica, che può infatti essere definita come la scienza che si occupa dell'energia e delle sue trasformazioni dal punto di vista più generale possibile. Schematizzando al massimo possiamo considerare due tipi di processi, nettamente diversi fra loro, che coinvolgono la necessità di considerare simultaneamente aspetti dinamici e termodinamici. Un primo tipo consiste nella dissipazione di energia meccanica che si verifica quando forze non conservative sono presenti. Si potrà considerare separatamente il lavoro delle forze conservative e quello delle forze non conservative, e scrivere, ai sensi del teorema del lavoro e dell'energia cinetica:

$$L_{cons} + L_{non\ cons} = \Delta K \quad (2.11)$$

dove ΔK è la variazione di energia cinetica. D'altra parte si sa che

$$L_{cons} = -\Delta E$$

essendo E l'energia potenziale per cui risulta

$$\Delta(K + E) = L_{non\ cons} \quad (2.12)$$

La semplice, e in un certo senso banale equazione 2.12 precisa la non conservazione della energia meccanica $K + E$ e ne indica la causa nel lavoro delle forze non conservative. Il punto fondamentale è che, come già detto più volte, il lavoro rappresenta una energia *in transito*, esso cioè non può essere “posseduto” da un corpo. La 2.12 è quindi una relazione causale, ma non *rappresenta un bilancio*. Quest'ultimo potrà essere stabilito solo se si postula una nuova forma di energia le cui variazioni possano essere prodotte appunto dal lavoro delle forze non conservative (oltre che, eventualmente, anche da altre cause). Se chiamiamo ENERGIA INTERNA tale nuova forma di energia, e la indichiamo con U , affermando nel contempo che

$$L_{non\ cons} = -\Delta U \quad (2.13)$$

la 2.12 si tramuta in una effettiva equazione di bilancio, ed esprimerà la conservazione della energia totale, che ora comprende oltre alla parte meccanica (cinetica e potenziale) anche la nuova forma di energia interna:

$$\Delta(K + U + E) = 0 \quad (2.14)$$

²Discorso analogo si può fare a partire da altre discipline fisiche, come ad es. l'elettromagnetismo: le proprietà elettriche e magnetiche di un corpo dipendono dallo stato termico, ed energia elettromagnetica può convertirsi in calore e viceversa.

Le cose, tuttavia, non sono così semplici e immediate. In particolare, ciò che occorre precisare è il campo ed i limiti di validità della 2.14. In altre parole, avendo introdotto una nuova forma di energia, ci si dovrà innanzitutto occupare delle modalità con cui tale energia può eventualmente essere trasferita da corpo a corpo. In tal modo si potrà successivamente affermare la validità della 2.14 solo quando si sia esclusa ogni possibilità di trasferimento dell'energia interna dal corpo in studio all'universo circostante. Una indagine di questo tipo conduce al concetto di CALORE ed alla formulazione del 1° principio della termodinamica (cfr. cap.4.). Per una discussione intuitiva dei concetti di energia interna e di calore, dal punto di vista microscopico, si veda anche il paragrafo 5 di questo capitolo). Il secondo tipo di processi che coinvolgono simultaneamente concetti dinamici e termodinamici, è istituito dai processi che si svolgono nelle macchine termiche. Si è già detto più volte che le proprietà meccaniche di un corpo dipendono dallo stato termico del corpo stesso. Ad esempio la pressione di una massa gassosa chiusa in un recipiente, cresce al crescere della temperatura: se noi scaldiamo il gas, la sua pressione aumenta. Viceversa noi potremmo far diminuire la pressione consentendo che esso si espanda; in tal modo ricaveremo un lavoro (cfr. par.4 di questo capitolo). Così facendo però il gas si raffredderà, ciò che abbiamo realizzato è una rudimentale macchina termica, in cui viene compiuto lavoro a spese di “qualcosa” che diminuisce nel sistema stesso (si veda l'appendice, parte B.2). Chiariamo questo punto, facendo un esempio di una ipotetica macchina termica, costituita da una molla, la cui costante elastica K varia al variare della temperatura secondo una legge semplice, espressa dal grafico di fig.2.

Procederemo come segue:

1. Tenendo la molla immersa in acqua bollente, provochiamone un allungamento ℓ , con il che si compirà un lavoro

$$L_1 = \frac{1}{2} K_2 \ell^2$$

2. Portiamo ora la molla in un bagno di ghiaccio ed acqua. Quando la molla si sia raffreddata consentiamo che si contragga dello stesso tratto ℓ , tornando alla lunghezza iniziale (trascuriamo le variazioni di lunghezza dovute alla dilatazione termica). Con ciò si otterrà un lavoro pari a

$$L_2 = \frac{1}{2} K_1 \ell^2$$

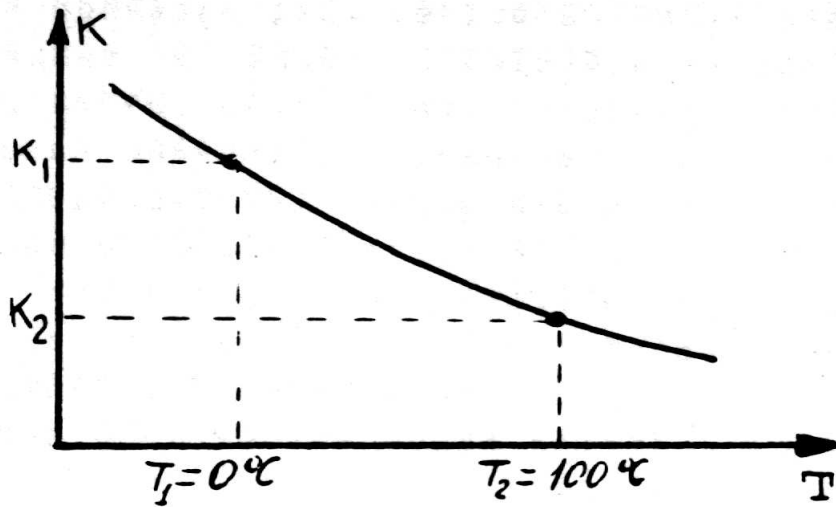


fig.2

poiché $K_1 > K_2$, in totale si sarà *guadagnato* un lavoro pari ad

$$L = L_2 - L_1 = \frac{1}{2} \ell^2 (K_1 - K_2) \quad (2.15)$$

Nello stesso tempo si sarà avuta una cessione di calore al bagno di acqua e ghiaccio, in cui si è immersa la molla (alla temperatura di 100°C), e tale calore era stato assorbito dalla molla, quando la si era immersa in acqua bollente. Al compimento di lavoro corrisponde quindi un passaggio di calore dall'acqua bollente al ghiaccio fondente, con l'intermediario costituito dalla nostra molla. A questo punto si possono fare due ipotesi. La prima consisterà nel pensare al calore come a qualcosa di materiale (calorico) che, passando da corpi a temperatura più alta a corpi a temperatura più bassa è in grado di compiere un lavoro, con una certa analogia ad una massa d'acqua che cada da una quota maggiore a una minore (cfr. appendice, parte B.2). Questa ipotesi è molto semplice e suggestiva, ma purtroppo contrasta con i ben noti effetti di produzione (creazione) di calore per mezzo, ad es., dell'attrito, che condannare ogni teoria sostanziale del calorico (che non dovrebbe essere nè creato, nè distrutto).

La seconda ipotesi è che esista una nuova grandezza fisica diversa dal calore, ma relativa ad esso, che goda di una proprietà di conservazione, e il cui passaggio da temperature maggiori a temperature minori sia responsabile della produzione di lavoro. Vedremo in seguito (cfr. cap.5, e anche l'appendice, parte B.3 di questo capitolo) che tale grandezza esiste, e prende il nome di ENTROPIA. L'introduzione dei concetti di energia interna e di

entropia rappresenta l'anello di collegamento fra comportamento meccanico e comportamento termico di un sistema, e costituisce la base della termodinamica. La definizione rigorosa dell'energia interna costituisce il primo principio (cfr. cap.4); quella dell'entropia il secondo principio (cfr. cap.5).

2.4 Espressioni generali per il lavoro. Lavoro delle forze di pressione.

In meccanica abbiamo imparato che quando il punto di applicazione di una forza si sposta lungo una generica linea s , la forza compie il lavoro

$$L = \int_s \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (2.16)$$

Il concetto di lavoro essenzialmente nasce in connessione con un fondamentale teorema di meccanica: il teorema del lavoro e della energia cinetica, appunto. Secondo tale teorema, le variazioni di energia cinetica di un corpo sono eguali a una quantità legata alle forze totali agenti sul corpo, che è data da un'espressione del tipo 2.16. La relazione che lega il lavoro alle variazioni di energia cinetica è, inoltre, una relazione di tipo *causale*, ossia il lavoro gioca il ruolo di *causa* della variazione di energia cinetica, nello stesso senso con cui la forza gioca il ruolo di causa nei confronti della accelerazione.

Una ulteriore chiarificazione del concetto di lavoro potrà ottenersi quando si considerino quei particolari campi di forza che prendono il nome di *campi conservativi*. Come è noto, in un campo di forze conservative è possibile definire una funzione "energia potenziale" E il cui gradiente corrisponde alla forza, e il cui significato è quello di "energia posseduta da un corpo in virtù della sua posizione e configurazione". Si può facilmente dimostrare che, in tal caso, il lavoro compiuto dalla forza nello spostare il suo punto di applicazione da un punto A a un punto B lungo una curva s , è pari alla variazione di energia potenziale fra il punto A e il punto B , indipendentemente dal tipo ed estensione del cammino percorso per andare da A a B . Il teorema del lavoro e dell'energia cinetica, che in generale si scrive

$$L = \Delta K \quad (2.17)$$

nel caso particolare di forze conservative si scriverà

$$-\Delta E = \Delta K \quad (2.18)$$

e cioè

$$\Delta(K + E) = 0 \quad (2.19)$$

che costituisce l'espressione del teorema di conservazione della energia meccanica. In realtà, concettualmente e dal punto di vista del rispetto di una sequenza logica di eventi, la 2.17 andrebbe scritta:

$$-\Delta E = L = \Delta K \quad (2.20)$$

Ovviamente ciò non lede l'eguaglianza fra le variazioni di energia cinetica e di energia potenziale, nè, ovviamente, la validità della legge di conservazione 2.19. Ciò che con la 2.20 si vuole esprimere è che l'energia potenziale si trasforma in energia cinetica, *per il tramite del lavoro compiuto dalla forza*. In altre parole si può dire che, a spese dell'energia potenziale, viene compiuto un certo lavoro che, recepito dal corpo ne provoca la corrispondente variazione di energia cinetica.

Il lavoro, pertanto, rappresenta la forma con cui l'energia meccanica può essere trasferita da una forma ad un'altra, o da un sistema ad un altro. Esso rappresenta energia *in transito*. Da quanto detto nei paragrafi precedenti e come verrà meglio chiarito in seguito, si attua il passaggio alla termodinamica considerando una nuova forma di energia, e precisamente la *energia interna* (si veda il par. seguente) ed una nuova forma di scambio, ossia di energia in transito, e precisamente il *calore*. Di nuovo, si ha qui una esemplificazione di cosa debba intendersi per "equivalenza fra lavoro e calore". Come il lavoro, il calore è un mezzo col quale energia può essere scambiata fra sistemi o può trasformarsi da una specie ad un'altra.

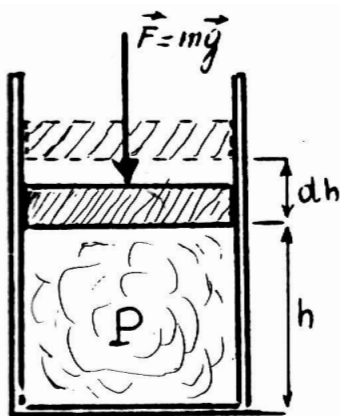


fig.3

pistone stesso una forza F che faccia equilibrio alla forza provocata dalla

Nel seguito di questo paragrafo vogliamo procurarci una espressione per il lavoro meccanico diversa dalla 2.16, che è molto usata in termodinamica. Come si è visto in un certo numero di esempi fatti nelle scorse pagine, si ha spesso a che fare con un fluido che può compiere lavoro dilatandosi o contraendosi. Vogliamo calcolare dunque l'espressione del lavoro quando la forza che tale lavoro compie è originata dalla pressione esercitata da un fluido. Cominciamo dal considerare, in particolare, un cilindro chiuso da un pistone mobile senza attrito, nel cui interno è contenuto un gas che esercita sulle pareti e sul pistone una pressione p . Sia S la superficie del pistone. Affinché il gas non si espanda è necessario applicare sul

pressione che tenderebbe a sollevare il pistone. Dovrà cioè essere

$$F = -pS\vec{n} \quad (2.21)$$

essendo $\vec{n}$ la normale (uscente) alla superficie piana S del pistone. La forza F potrà, ad esempio, essere realizzata mediante una serie di pesi, posti sul pistone, di massa complessiva M tale che

$$Mg = F$$

Se ora togliamo una massa finita m , si avrà una situazione di non equilibrio. La forza esterna varrebbe infatti $(M - m)g$, diversa dal valore pS . Un istante prima di togliere la massa, infatti pS era pari ad Mg , e tale valore avrebbe ancora un istante dopo aver tolto la massa m , quando cioè la forza esterna si è già ridotta al valore $(M - m)g$. In queste condizioni, quindi, agirebbe sul pistone una forza totale finita, di valore iniziale

$$pS - (M - m)g = Mg - (M - m)g = mg$$

che conferirebbe al pistone una accelerazione non nulla e ne farebbe variare l'energia cinetica. Il processo di espansione che ne conseguirebbe, sarebbe peraltro molto complicato: in assenza di ogni attrito e di altre cause di dissipazione, il pistone continuerebbe ad oscillare per sempre, mentre il gas, successivamente dilatato e compresso, funzionerebbe come una molla. Solo la presenza di attriti provocherà uno smorzamento, conducendo ad una nuova situazione finale di equilibrio. In tale situazione finale, la pressione del gas avrebbe il valore $(M - m)g/S$, ed il pistone si sarebbe sollevato di una certa quota h . Si sarebbe pertanto avuto il compimento di un lavoro esterno, pari ad $(M - m)gh$, ma, e questo è il punto, non sapremmo come mettere tale lavoro in relazione con le grandezze (pressione e volume) che caratterizzano il gas. La pressione di quest'ultimo, infatti, intanto non è nemmeno definibile (il brusco moto del pistone provoca nel gas una serie di moti, del tipo onde di pressione e di decompressione: il fluido è ben lungi dall'essere in equilibrio e la pressione non è uguale nè in tutti i punti, nè secondo tutte le direzioni), e, qualora lo fosse, varierebbe nel corso del processo in maniera non precisabile. (Una analisi più dettagliata di processi di questo tipo, verrà fatta al par.5 del cap.3).

Supponiamo ora di togliere non una massa finita m , ma una masserella infinitesima δm . Con ciò la forza esterna F diminuirà di un infinitesimo, $\delta m \cdot g$, e la situazione del gas differirà infinitamente poco da una situazione di equilibrio (per cui, ad es. il moto di sollevamento sarà infinitamente lento). Se il sollevamento complessivo vale dh , il gas avrà compiuto un

lavoro *contro* la forza F , e tale lavoro sarà pari, per definizione, ad:

$$\delta L = \vec{F} \cdot d\vec{h} = -Fdh \quad (2.22)$$

se, come detto prima, la situazione durante il moto può essere considerata sempre come una situazione di equilibrio, varrà la 2.21 e si otterrà

$$\delta L = -pSdh = -pdV \quad (2.23)$$

dove $dV = Sdh$ rappresenta la variazione di volume subita dal gas. Ovviamente se continuiamo il processo, togliendo successivamente altre masserelle infinitesime, fino ad ottenere una espansione finita del gas, da un volume iniziale V_1 , ad un volume finale V_2 , avendo sempre cura che istante per istante il sistema sia in equilibrio, il lavoro compiuto in totale dal gas sarà espresso da:

$$L = - \int_{p_1}^{p_2} pdV \quad (2.24)$$

Il segno negativo delle 2.23 e 2.24 corrisponde al fatto che si tratta di un lavoro compiuto dal sistema *verso* l'esterno. Se anziché far espandere il gas lo avremmo compresso (mantenendo per es. il modulo della forza maggiore di un *infinitesimo* della quantità pS), avremmo avuto un lavoro positivo compiuto dall'esterno sul sistema. L'uso, tuttavia, ha consacrato una diversa convenzione, che a volte viene chiamata la “convenzione egoistica”. Secondo tale convenzione i segni vanno invertiti: si considererà cioè *positivo* il lavoro compiuto *dal* sistema (lavoro che noi, cioè, possiamo utilizzare), mentre si considererà *negativo* un lavoro compiuto *sul* sistema (e cioè un lavoro che noi abbiamo dovuto spendere).

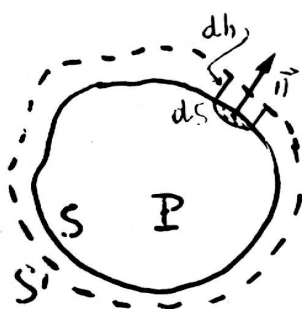


fig.4

Vediamo ora che la 2.23, e di conseguenza anche la 2.24, ha una validità del tutto generale, a prescindere cioè dal particolare esempio considerato. Consideriamo, a tale scopo, il nostro sistema rinchiuso in un recipiente di forma qualunque e comunque deformabile (v. fig.4). In ciascun elemento di superficie dS , di normale uscente $\vec{n}$, dovremo applicare dall'esterno una forza,

$$d\vec{F} = -p\vec{n}dS \quad (2.25)$$

affinché possa aversi equilibrio. Se ora il gas viene fatto espandere, ferme restando le condizioni di equilibrio come sopra esposto, a ciascuna di tali forze corrisponderà un lavoro pari a

$$\delta(\delta L) = pdSdh$$

(ove si è adottata, come si farà da ora in poi, la convenzione “egoistica” del segno). Complessivamente si avrà quindi³

$$\delta L = \int_S p dS dh = p \int_S dS dh = p dV$$

che è appunto identica alla 2.23. Vogliamo ora sottolineare che l’espressione del lavoro delle forze di pressione

$$\delta L = p dV \quad (2.26)$$

che abbiamo ricavata vale *esclusivamente* per quelle espansioni (o compressioni) che:

1. Sono tali che, istante per istante, si sia infinitamente vicini ad una situazione di equilibrio;
2. Non coinvolgono movimenti meccanici in cui si manifestino attriti;
3. I movimenti di parti meccaniche materiali sono infinitamente lenti in modo tale da non aver associata alcuna variazione di energia cinetica.

Riepilogando e concludendo: un gas, o più in generale un fluido, è in grado di compiere un lavoro, espandendosi e comprimendosi. Tale lavoro, banalmente, è eguale ad un (opportuno) integrale di forze per spostamenti. Se però il sistema è in equilibrio, e tale si mantiene durante tutto il processo, tale lavoro *esterno* può essere messo in relazione coi parametri *interni* che caratterizzano il fluido, ed in tal caso vale la legge 2.26. Quest’ultima situazione è una situazione limite ideale. In particolare essa richiede che ogni spostamento avvenga con velocità praticamente nulla, e richiede quindi un tempo teoricamente infinito (Processo quasi-statico).

2.5 Analisi di processi d’urto. Cenni sul significato intuitivo di energia interna.

Già sappiamo dalla meccanica che in un processo d’urto si ha sempre conservazione della quantità di moto. L’energia viceversa può o non può conservarsi. A seconda che ciò accada o no si parlerà di urto elastico o anelastico. Nel presente paragrafo vogliamo cercare di analizzare un pò più in dettaglio il processo d’urto. Vedremo così che se i corpi che partecipano al processo

³Si ricordi che, in condizioni di equilibrio la pressione è la stessa in ogni direzione (legge di Pascal).

sono corpi “reali”, dotati cioè di una estensione finita l'urto non potrà mai essere elastico. (In questo senso si veda l'accento, già fatto al proposito, al par. 1).

Cominciamo con l'osservare ciò che accade, ad es., quando si gioca al biliardo. Tutti sanno cosa vuol dire colpire la palla con la stecca in modo da conferirle un “effetto”, e cioè in modo da imprimerle, oltre ad un moto di traslazione anche un moto di più o meno rigida rotazione. È intuitivo che quando una tale palla ne colpisca un'altra - o colpisca la sponda, pensata per semplicità come un ostacolo rigido di massa infinita - *non si avrà conservazione di energia cinetica se ci si limita a considerare la sola energia cinetica di traslazione.*

Così potrà accadere che la nostra palla dotata di “effetto”, dopo aver colpito la sponda ne rimbalzi con una velocità v_2 maggiore di quella, v_1 che possedeva prima dell'urto (v.fig.5), e mostrare quindi una energia cinetica (di traslazione) accresciuta.

Se osserviamo attentamente quanto accade, potremo però notare che, ad una accresciuta velocità di traslazione corrisponde una diminuita velocità di rotazione, e che, se consideriamo *anche* l'energia cinetica di rotazione, la somma

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}J\omega^2$$

si mantiene (in prima approssimazione) costante, prima e dopo l'urto. Ciò è accaduto, in concreto, è che una certa quantità di energia, in seguito all'urto, è passata dai gradi di libertà rotazionali ai gradi di libertà traslazionali del nostro sistema (costituito dalla palla di biliardo). Ovviamente può accadere il processo inverso. Ad es. una palla dotata solo di moto traslazionale può, in seguito ad un urto, assumere anche un moto di rotazione: la velocità di traslazione diminuisce, e, in questo caso, energia è fluída dai gradi di libertà traslazionali a quelli rotazionali (v.fig.6).

Naturalmente le modalità di tali trasferimenti di energia fra i vari possibili gradi di libertà di un sistema, dipenderanno sia dalle modalità dell'urto che dalla maniera con cui la energia è ripartita fra i vari gradi di libertà prima dell'urto. Così, nel secondo esempio, poiché inizialmente la palla *non* ruota, non può che aversi il passaggio di energia fra i gradi di libertà traslazionali e quelli rotazionali, e non viceversa. Considerato ora, un gran numero di palle che corrono su un biliardo urtandosi continuamente fra loro e con le sponde, si avrà un continuo trasferimento di energia fra i vari gradi

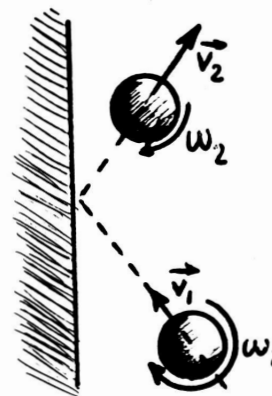


fig.5

di libertà di ciascuna palla. Tuttavia l'attrito, sempre presente, smorzereà ben presto ogni moto e ci si ridurrà ad una situazione di quiete.

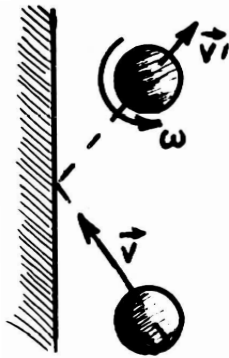


fig.6

Cambiamo allora schema. Anziché ad un biliardo pensiamo ad un recipiente, a pareti perfettamente rigide, in cui si muovano, disordinatamente, le molecole di un gas “perfetto” che considereremo come minuscole sferette perfettamente rigide. In tal caso si ha ancora una situazione ideale, ma già più aderente al vero, e siamo abbastanza autorizzati a pensare che il moto delle molecole continuerà indefinitamente. Se allora si considera l'energia complessiva associata a tutti i gradi di libertà traslazionali di tutte le molecole, e quella associata a tutti i gradi di libertà rotazionali di tutte le molecole, appare intuitivo (e il calcolo può confermarlo) che si raggiungerà una situazione di “equilibrio dinamico”, in cui le due forme

di energia avranno *in media* lo stesso valore. Se infatti in un certo momento l'energia di traslazione prevalesse, vi sarebbero più urti in cui si ha un passaggio Energia traslazionale $\rightarrow$ Energia rotazionale, che non urti in cui avesse luogo il processo inverso. Ciò farebbe diminuire l'energia traslazionale e crescere quella rotazionale, fino ad eguagliarle. In altre parole, l'energia posseduta in totale dal nostro insieme di molecole finirà col ripartirsi equamente fra i vari gradi di libertà del sistema (traslazionali e rotazionali, nel nostro esempio). È questa una forma intuitiva di un famoso principio che prende, appunto il nome di “principio di equipartizione dell'energia” (cfr.cap.10, par.3). Negli esempi precedente noi abbiamo considerato degli oggetti ideali, perfetti: sfere perfettamente rigide, molecole ideali, pareti (sponde) rigide e di massa infinita. In realtà questa è una idealizzazione: un sistema rigido non può esistere, ed il supporne l'esistenza può portare a conseguenze assurde quando si considerano interazioni (tipicamente urti) fra corpi.

Consideriamo un esempio più dettagliato di un urto contro una parete (che continueremo a supporre, per semplicità e provvisoriamente, rigida e di massa infinita). Esaminiamo dapprima il caso di un punto materiale (il che è, ovviamente un'altra idealizzazione). Urto vuoi dire, in concreto, che il punto si avvicina alla parete con una certa velocità v_1 ; quando giunge abbastanza vicino a tale parete, esso comincia a sentire una forza repulsiva che fa diminuire la velocità del punto fino a giungere all'arresto. A questo punto l'energia cinetica inizialmente posseduta dal punto materiale si è convertita in energia potenziale (relativa al campo di forza repulsivo prodotto dalla parete). Tale forza ora accelera il punto, facendolo allontanare a ve-

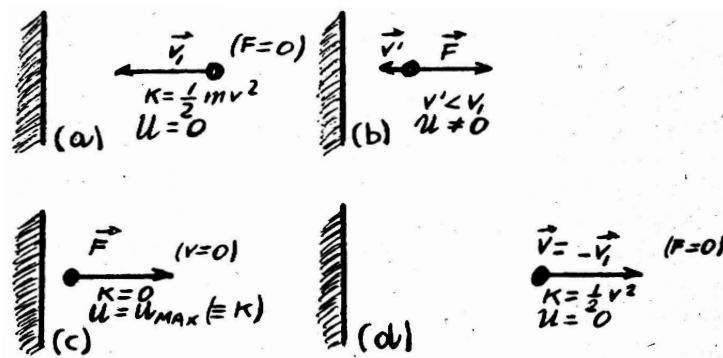


fig.7

locità crescente. Quando il punto si è allontanato tanto da non risentire più alcuna forza, la sua velocità resterà costante, e sarà pari a quella che aveva prima dell'urto: l'energia potenziale si è riconvertita in energia cinetica⁴.

La necessità di considerare una forma (intermedia) di energia (quella potenziale) deriva dal fatto che:

- fra l'istante in cui la velocità vale $\vec{v}_1$, e quello in cui vale $-\vec{v}_1$ deve esserci un istante in cui $v = 0$. In caso contrario $\vec{v}$ sarebbe una funzione *discontinua* del tempo, e ciò presupporrebbe una accelerazione $\vec{a} = d\vec{v}/dt$, e quindi una forza, infinita (quella che, appunto, in meccanica si chiama "percossa").
- Il principio di conservazione dell'energia meccanica impone che, essendo in quell'istante $K = \frac{1}{2}mv^2 = 0$, l'energia debba essersi trasformata in altra forma.

D'altra parte noi sappiamo che il "punto materiale" è solo una schematizzazione. Un corpo reale, al più, potrà essere considerato come un insieme di punti materiali.

Consideriamo allora un sistema molto semplice, costituito da due soli punti materiali, di eguale massa m vincolati a restare ad una fissata distanza d , invariabile (è questa la più semplice schematizzazione di un corpo rigido).

Supponiamo che tale sistema si muova (fig. 8) con una velocità $\vec{v}$ verso la parete (necessariamente $\vec{v}$ deve essere la stessa per entrambi i punti,

⁴Si ricordi che nella descrizione meccanica dell'urto non si tiene conto di ciò che accade da quando la forza comincia ad agire a quando cessa di agire, ma si considera solo un "prima", quando il punto ha velocità $\vec{v}_1$, e un "dopo" quando il punto ha velocità $-\vec{v}_1$. Nella schematizzazione meccanica la durata del vero e proprio processo d'urto (e cioè mentre è sensibile l'azione della forza repulsiva) viene considerata nulla.

in caso contrario d verrebbe a variare nel tempo). Nel corso del processo d'urto vi sarà, come detto prima, un istante in cui $v = 0$, e, come prima, in questo istante, l'energia del sistema sarà solo potenziale, somma delle energie potenziali dei punti costituenti il sistema.

Un momento di riflessione mostra che, sebbene vi possa essere conservazione di energia per il sistema, non si ha conservazione di energia singolarmente per ciascun punto⁵.

L'unica spiegazione possibile è che energia si sia trasferita da un punto all'altro. Ma l'energia si trasferisce come lavoro di una forza, dunque fra i due punti dovrebbe potersi esercitare una forza, e il lavoro può solo derivare da una variazione della distanza mutua d , con il che viene a cadere l'ipotesi di rigidità. In altri termini l'ipotesi di rigidità dei corpi è solo una schematizzazione che cade in difetto quando si cerchi di analizzare in dettaglio un processo d'urto.

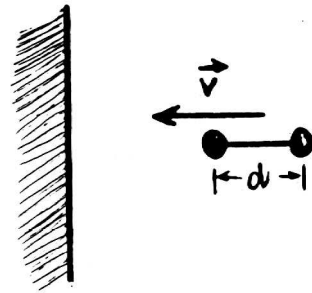


fig.8

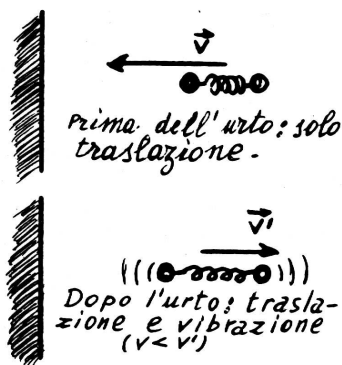


fig.9

Se allora abbandoniamo l'ipotesi di rigidità e, più realisticamente, pensiamo ai due punti come, ad es., collegati mediante una molla (fig.9), ciò conduce a dover considerare un grado di libertà vibrazionale, che cioè tenga conto della possibilità che i punti oscillino intorno alla posizione di equilibrio. Ma allora, in seguito all'urto, una parte dell'energia cinetica di traslazione si ritroverà trasferita a questo nuovo grado di libertà come energia di vibrazione (cinetica e potenziale) (v.fig.9); il sistema avrà una velocità traslazionale minore e se noi osserviamo *solo* tale traslazione siamo condotti ad ammettere che l'urto non è

stato elastico. Appare ora evidente che un corpo reale potrà, nella migliore delle ipotesi, essere schematizzato come l'insieme di un gran numero di punti materiali. Esso possiederà così un gran numero di gradi di libertà. Alcuni di questi hanno un carattere macroscopico, come ad es. i tre gradi di libertà di traslazione (del centro di massa) o i tre gradi di libertà di rotazioni (intorno a tre assi baricentrali ortogonali). Anche alcuni gradi di libertà vibrazionali, connessi cioè a moti relativi di varie parti del corpo fra loro, potranno avere carattere macroscopico, ma vi sarà comunque un numero enorme di gradi di libertà, connessi a moti che avvengono su

⁵Dette U_1 e U_2 le energie potenziali di ciascun punto, se $U_1 = 1/2 mv^2$, dovrebbe essere $U_1 = U_2$ il che è impossibile perchè i punti non sono ad eguale distanza dalla parete, e l'energia potenziale *dipende* da tale distanza.

scala microscopica (p.es. rotazioni e vibrazioni di singoli atomi o molecole), che sfuggono ad ogni indagine macroscopica. D'altra parte, il principio di equipartizione della energia esige che in ciascuno di tali gradi di libertà si distribuisca (presto o tardi) in media la stessa energia. L'effetto sarà, per un osservatore macroscopico, una diminuzione dell'energia meccanica, quando per energia meccanica si intenda, come d'uso, quella connessa coi gradi di libertà macroscopici (controllabili, facilmente osservabili) del sistema, ed un aumento della energia connessa coi gradi di libertà microscopici (incontrollabili, sfuggenti all'osservazione diretta). A tale ultima parte dell'energia si dà il nome di "ENERGIA INTERNA". Essa è rilevabile solo come *differenza* fra energie macroscopiche, e sfugge, per sua natura, ad una indagine diretta. Tuttavia in quanto energia, essa può trasferirsi ancora da un sistema ad un altro, da un grado di libertà ad un altro, e tale trasferimento implica il lavoro di certe forze. Si tratterà di forze microscopiche, anch'esse sfuggenti ad una indagine diretta, ed il loro lavoro non potrà certo essere calcolato coi metodi usuali della meccanica. È tale lavoro che, in definitiva, costituisce ciò che, alla scala macroscopica, riceve il nome di CALORE⁶.

⁶E' bene rimarcare che i concetti di energia interna e calore così illustrati, vanno intesi in senso puramente intuitivo e senza pretesa di rigore, e ciò per la loro stessa natura. Il reale significato (l'unico possibile) per tali concetti è quello che ne deriva dalle definizioni operative, da un lato e dai principi generali in cui sono implicati, dall'altro (cfr. cap.4).

B Nota storica sulla genesi della Termodinamica

B.1 Le esperienze di Joule. Genesi del 1° principio

Come già accennato, le esperienze di Rumford, che dovevano segnare la fine della teoria del Calorico, furono i primi esempi, scientificamente prodotti e controllati, di conversione di energia meccanica in calore. Tali esperimenti verranno ripresi circa cinquant'anni dopo da Joule, in maniera molto più sistematica e rigorosa. In questi cinquanta anni, frattanto, si sta sviluppando, specie ad opera di A. Volta e di M. Faraday un'ampia fenomenologia relativa alla produzione ed all'impiego della corrente elettrica. La scoperta della pila fece sì che si potessero avere correnti elettriche fluenti in un conduttore per un lungo tempo, a differenza delle correnti impulsive, fino allora prodotte scaricando batterie di condensatori (bottiglie di Leyda). Studiando il passaggio della corrente lungo un filo, Joule scoprì che si veniva a produrre una quantità di calore proporzionale a:

$$Q \propto i^2 R t \quad (\text{B.1})$$

dove i rappresenta l'intensità di corrente scorrente lungo il conduttore di resistenza R , durante il tempo t .

Ora, il secondo membro della B.1 ha le dimensioni di una energia, ed in effetti rappresenta la energia elettrica erogata dal generatore elettrico (pila).

Joule dunque suppose che tale energia si convertisse in calore, per cui la B.1 potesse essere scritta sotto la forma

$$Q = J i^2 R t \quad (\text{B.2})$$

dove J dovrebbe indicare il fattore di conversione (il tasso di scambio) fra energia elettrica e calore prodotto.

Nello stesso periodo Mayer giungeva ad una conclusione per qualche verso analoga, studiando i calori specifici dei gas. Era stato notato che il

calore specifico molare di un gas (quantità di calore necessaria per innalzare di un grado una mole di gas) era diverso a seconda che il riscaldamento si faceva avvenire mantenendo costante il volume occupato dal gas (con che aumentava la pressione) o mantenendo costante la pressione (e quindi consentendo l'espansione del gas). Si aveva cioè luogo a distinguere fra un calore specifico a volume costante C_V ed un calore specifico a pressione costante C_p .

L'esperienza mostrava che $C_p > C_V$. Mayer osservò giustamente che, scaldando un gas *a pressione costante*, l'espansione del gas forniva una certa quantità di lavoro meccanico, L , ed arguì che tale lavoro doveva essere prodotto a spese del calore fornito: in tal modo si giustificava il fatto che C_p fosse maggiore di C_V . Di più, valutando il lavoro prodotto ed i calori specifici si poteva effettuare un confronto del tipo:

$$(C_p - C_V)\Delta T = JL \quad (\text{B.3})$$

dove, al solito J starebbe a rappresentare il fattore di conversione fra energia meccanica e calore. La cosa importante fu che tale fattore di conversione risultava abbastanza simile, in valore numerico e tenuto conto delle varie incertezze sperimentali, nei due casi descritti dalle equazioni B.3 e B.2. Questa circostanza era un potente argomento in favore della teoria secondo la quale il calore altro non era se non una forma di energia. Joule comprese ciò, e durante parecchi anni si dedicò a ripetere e variare una serie di esperienze in cui forme diverse di energia, diversamente prodotte, venivano convertite in calore. In ogni caso, e nell'ambito degli errori sperimentali, fu trovato ogni volta che il rapporto fra l'energia (meccanica, elettrica, etc.) ed il calore prodotto, era sempre una costante, che dipendeva solo dalla scelta delle unità di misure. Usando ad esempio Joule per misurare l'energia e calorie per misurare il calore, tale rapporto valeva:

$$J = \frac{\text{Calore}}{\text{Energia}} = \frac{\text{Calorie}}{\text{Joule}} = 4.18 \quad (\text{B.4})$$

Secondo Joule e i suoi seguaci ciò dimostrava inequivocabilmente che il calore altro non era che una particolare forma di energia. In particolare lo si sarebbe potuto misurare tranquillamente in Joule, con che automaticamente sarebbe stato $J = 1$, e le relazioni del tipo B.2 e B.3 si sarebbero scritte più direttamente

$$Q = i^2 RT \quad (C_p - C_V)\Delta T = L \quad (\text{B.5})$$

In realtà noi sappiamo oggi che le cose stanno in maniera leggermente diversa. Fermo restando il fatto che il calore è effettivamente omogeneo ad una energia, la conversione integrale di energia meccanica o di lavoro in

calore, va considerata con una certa cautela (cfr. in particolare il cap.4). Con linguaggio più moderno diremmo che ciò che nelle esperienze di Joule viene considerato come calore è in realtà una grandezza fisica ben diversa (l'energia interna). Il fatto è, come vedremo in seguito, che il lavoro e il calore vanno considerati equivalenti ai fini della variazione dell'energia interna. La limitata precisione delle misure ottenibile ai tempi di Joule non consentiva di indagare su tali piuttosto sottili questioni, per cui, alla luce di quelle esperienze, l'asserita equivalenza (genericamente intesa) fra calore e lavoro, va considerata essenzialmente corretta.

B.2 I lavori di Carnot e di Kelvin. Genesi del 2° principio.

Quasi contemporaneamente ai lavori di Joule, che da questi e dai suoi seguaci venivano interpretati considerando il calore come una forma di energia, si andava sviluppando una seconda linea, ad opera specialmente di Sadi Carnot, in cui si cercava di salvare il concetto di fluido calorico, insistendo su una asserita legge di “conservazione del calore”.

Carnot, nella sua qualità di ingegnere, aveva una notevole dimestichezza con le macchine termiche che allora cominciavano ad avere una grande diffusione. In tali macchine (che, tipicamente, utilizzavano la espansione di gas o vapori riscaldati) si realizzava un lavoro meccanico per mezzo dell'impiego di calore, e Carnot si propose di studiare come ciò potesse avvenire.

Se si analizza il comportamento di una schematica macchina termica, si giunge subito alla conclusione che è necessario disporre di (almeno) due sorgenti termiche, ossia due “serbatoi di calore”, dalle quali il calore potesse essere attinto o riversato; e che tali “serbatoi” dovranno avere temperature diverse.

Pensiamo, per fissare le idee, ad una semplicissima e schematica macchina, quale quella illustrata in figura seguente. Un fluido F può espandersi, se gli viene fornito calore, e compiere quindi un lavoro (per es. sollevando un peso di una quota h). Volendo che la macchina continui a funzionare, occorrerà fare riabbassare il pistone, in modo che un successivo peso possa essere poi innalzato, e così via.

Si potrebbe riabbassare il pistone caricandovi pesi maggiori, ma così facendo noi spenderemo più energia meccanica (potenziale, gravitazionale) di quanta ne avevamo guadagnata. L'unica altra alternativa è di far riabbassare il pistone *raffreddando* il fluido, con il che questi si contrarrà. Di la necessità di avere una sorgente “fredda” accanto alla sorgente “calda”.

Nell'idea di Carnot il processo è simile a quello che accade quando una massa d'acqua, cadendo da una altezza maggiore ad una minore, è in grado

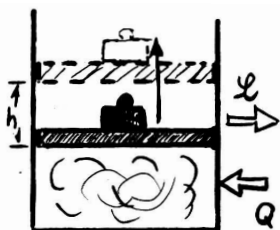


fig.A.1

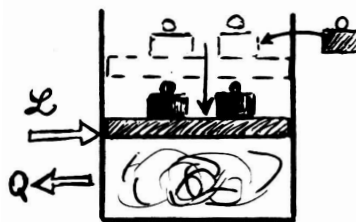


fig.A.2

di azionare, ad es., la ruota di un mulino, producendo così lavoro meccanico. Secondo Carnot il “fluido calorico” è l’analogo dell’acqua, e la temperatura gioca il ruolo giocato dall’altezza. Da questo punto di vista la necessità di (almeno) due sorgenti è ovvia: se si ha a disposizione una anche enorme massa di acqua (per es. un lago), ma non si ha a disposizione un livello inferiore a cui fare cadere l’acqua, non si potrà mai ottenere un lavoro. Quest’ultimo è fornito, infatti, dalla perdita di energia potenziale $Mg(h_2 - h_1)$ posseduta dalla massa M di acqua a quota h_2 , rispetto a quella posseduta a quota h_1 :

$$L = Mg(h_2 - h_1) \quad (\text{B.6})$$

La necessità di avere due sorgenti almeno sarebbe pertanto, nello schema di Carnot, una conseguenza del principio di conservazione dell’energia. (Questa conclusione deriva dal fatto che Carnot assume che il calore *non* è energia, che il calore si conserva *in quanto tale*, e che l’energia è prodotta dal moto del calore, nel passare da una sorgente calda ad una fredda).

Considerando dunque, in uno schema molto semplificato, che il lavoro venga prodotto facendo passare (“cadere”) una certa quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_1 ad una a temperatura $T_2 < T_1$, Carnot si propose di studiare il rendimento di un tale processo¹.

Così come non tutta l’acqua che cade fornisce lavoro (una parte ad es. cadrà senza impegnare la ruota del mulino), non tutto il calore che fluisce fornirà lavoro. Ad esempio se le due sorgenti termiche fossero direttamente collegate senza frapparvi alcuna macchina, il calore fluirebbe senza produrre lavoro, così come se due serbatoi di acqua a quota diversa venissero direttamente collegati con un tubo, senza frapparvi alcuna turbina, l’acqua fluirebbe senza produrre lavoro(fig.A.3).

Ora, qualunque macchina termica si adotti, Carnot suppose che vi sarebbe sempre stata una certa parte di calore che, fluendo per conduzione

¹In realtà la grandezza che Carnot tratta come “calore” è in effetti una grandezza che oggi sappiamo essere l’ENTROPIA.

dall'uno all'altro serbatoio, non veniva a produrre alcun lavoro. Si può allora definire un rendimento

$$\eta = \frac{L}{Q} \quad (\text{B.7})$$

come rapporto fra il lavoro meccanico effettivamente prodotto e il calore che si era fatto fluire a tale scopo.

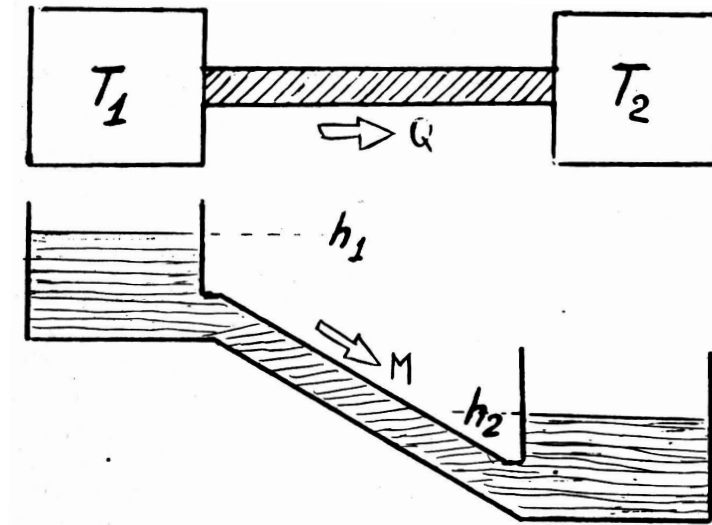


fig.A.3

A questo punto Carnot introduce, sia pure in forma vaga e imprecisa, il concetto di reversibilità ed irreversibilità, e questo probabilmente è il maggior pregio che gli possa essere attribuito. (Per una analisi di tali concetti, si veda il par.5 del cap.3).

Carnot distingue, cioè, fra macchine il cui funzionamento possa essere invertito e macchine in cui ciò non è possibile. Riferendoci sempre all'esempio dell'acqua che aziona una turbina, si può pensare di fare girare a rovescio la turbina stessa in modo che, spendendo un certo lavoro, l'acqua venga pompata dal livello inferiore a quello superiore. Carnot definisce reversibile una macchina tale² che, se la si fa funzionare all'inverso, tra il lavoro L fornito e la quantità Q di calore *pompata* dalla temperatura inferiore a quella superiore, sussiste lo stesso rapporto B.7 che si ha nel caso di funzionamento diretto.

²La macchina "ideale" di cui Carnot si serve per trarre le sue conclusioni può essere effettivamente realizzata con un alto grado di approssimazione. La sua descrizione particolareggiata è fatta al cap.5 par.4. Ivi si ha anche una dettagliata dimostrazione del teorema di Carnot, ridefinito in termini più corretti.

A questo punto Carnot può stabilire il suo teorema fondamentale, secondo il quale: “Qualunque macchina termica che utilizzi le stesse sorgenti termiche a temperatura T_1 e $T_2 < T_1$, ha sempre lo stesso rendimento. Tale rendimento è maggiore di quello di una qualunque macchina non reversibile che utilizzi le stesse sorgenti.” La dimostrazione di tale teorema, sulla base dello schema di idee dello stesso Carnot qui esposto, è immediata: il negarlo equivarrebbe ad ottenere un lavoro meccanico dal nulla (si rifletta un momento all’analogia con la caduta di acqua). Ciò significa che, per una macchina reversibile, il rendimento dipenderà *solo* dalle due temperature T_1 e T_2 fra le quali la macchina lavora. Avendo sempre in mente l’analogia con la “caduta di qualcosa da una altezza ad un’altra”, era immediato che Carnot pensasse che ciò che importava non erano le due temperature in se, ma esclusivamente *la loro differenza*, $T_1 - T_2$ (cfr. B.6). Con questo ragionamento Carnot era arrivato a stabilire che

$$\eta = f(T_1 - T_2) \quad (\text{B.8})$$

e ciò per qualunque macchina reversibile. Egli si rese conto tuttavia che non poteva avere senso cercare esattamente che tipo di funzione fosse la B.8, dato che tale funzione certamente dipende dal tipo di scala termometrica che si usa per misurare le temperature. A questo punto W. Thomson (Lord Kelvin) propose che, data l’universalità della legge B.8, si poteva invertire il ragionamento ed usare la B.8 stessa per definire una nuova scala termometrica, tale che, misurando T con essa, la B.8 assumesse la forma semplice³:

$$\eta = T_1 - T_2 \quad (\text{B.9})$$

Misurare la temperatura si traduce allora nell’operazione di misurare il rendimento di una macchina termica reversibile, e poiché tale rendimento è indipendente da qualunque altra cosa (natura della macchina, del fluido impiegato etc.), si ha una temperatura “assoluta” e non empirica. (Vedremo in seguito che una tale linea di ragionamento può essere effettivamente stabilita su basi rigorose e corrette, pervenendo così alla definizione di “temperatura termodinamica assoluta” (cfr. cap.5, par.6).

B.3 L’unificazione dei due punti di vista. L’opera di Clausius

Dall’insieme dei lavori di Joule e di Carnot emergono due diverse nozioni di “calore” (ambedue sostanzialmente incorrette). In questo paragrafo mostreremo come l’opera di CLausius, unificando tali concetti, aprisse le porte

³Come si vede η ha dimensioni fisiche (e precisamente quelle di una temperatura). È questa una delle conseguenze dell’assunto iniziale errato di Carnot.

alla moderna termodinamica classica. Nel seguito indicheremo con Q_J il “calore” come definito da Joule, e con Q_C il “calore” secondo le idee di Carnot. In pratica si ha a che fare con le due seguenti diverse affermazioni:

$$L = Q_J \quad (\text{B.10})$$

$$L = (T_1 - T_2)Q_C \quad (\text{B.11})$$

la prima delle quali esprime l'eguaglianza fra lavoro e calore, la seconda invece sostiene l'idea di un fluido calorico che fornisce lavoro “cadendo” da T_1 a T_2 . Esprimendo brevemente nel seguito come si possa pervenire ad una conciliazione delle due contraddittorie equazioni B.10 e B.11. Innanzitutto si potrà supporre che la B.10 sia esattamente valida per processi *ciclici*, ossia per quei processi tali che alla fine il sistema su cui si opera non abbia subito alcuna variazione. Questa supposizione appare fondata, secondo il concetto di conservazione dell'energia e quando si assuma che il calore è una forma di energia. La ciclicità del processo assicura allora che nessuna energia può essere stata “dispersa” (cfr. il par.1 di questo capitolo).

Possiamo applicare allora la B.10 alla sostanza usata in una macchina di Carnot, che subisce appunto un processo ciclico. Si dovrà allora ammettere che tale sostanza prelevi una quantità di calore Q_1 dalla sorgente a temperatura T_1 e ceda una quantità di calore $Q_2 < Q_1$ alla sorgente a temperatura T_2 (omettiamo il suffisso J , data la assunzione che, limitatamente a processi ciclici, la B.10 è corretta, per cui Q_J corrisponde in questo caso effettivamente al calore Q). Dovranno allora valere le due seguenti equazioni:

$$L = Q_1 - Q_2$$

$$L = (T_1 - T_2)Q_C$$

che stabiliscono una relazione fra Q e Q_C :

$$Q_C = \frac{Q_1 - Q_2}{T_1 - T_2}$$

Questa relazione suggerisce un più generale legame fra Q_C e Q , del tipo

$$Q_C = \frac{Q}{T}$$

da interpretarsi nel senso che: “quando due sistemi, entrambi alla stessa temperatura T si scambiano la quantità di calore Q , essi scambiano contemporaneamente anche la quantità Q_C di una certa grandezza, numericamente eguale a Q/T . Chiamiamo *Entropia*, S , questa grandezza: $Q_C \equiv S$.”

Se reinterpretiamo il funzionamento della macchina di Carnot in questo nuovo ambito di idee dovremmo dire che la macchina preleva il calore Q_1 e l'entropia $S_1 = Q_1/T_1$ dalla prima sorgente, e cede il calore Q_2 e l'entropia $S_2 = Q_2/T_2$ alla seconda. Nel contempo produce il lavoro $L = Q_1 - Q_2$.

In questo contesto la legge di conservazione del calore di Carnot, diviene la legge di conservazione della entropia, ed un ciclo reversibile potrà essere definito appunto da tale conservazione. Si dovrà cioè avere

$$S_1 = S_2$$

e cioè, sempre per un ciclo reversibile:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (\text{B.12})$$

E' facile vedere che adesso il rendimento η , definito dalla B.7 diviene un parametro adimensionale:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{B.13})$$

Fissiamo ora la nostra attenzione su processi non reversibili. Ricordando quanto detto nel paragrafo precedente, possiamo pensare di collegare direttamente due sorgenti termiche (cfr. fig.A.3). In questo caso, una volta raggiunto lo stato stazionario (cfr. cap.1 par.8 e appendice al cap.1), si ha che, in un certo fissato intervallo di tempo t , una certa quantità di calore Q fluisce da T_1 a T_2 , senza che alcun altro mutamento accada. Conformemente a quanto visto prima si ha nel contempo che la prima sorgente cede una entropia $S_1 = Q/T_1$, mentre la seconda acquista una entropia $S_2 = Q/T_2$. Risulta subito:

$$S_2 > S_1 \quad (\text{B.14})$$

con una produzione netta di entropia:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad (\text{B.15})$$

Il processo irreversibile dunque ha condotto alla creazione di una certa quantità di entropia. Quest'ultima è quindi una grandezza che si conserva *solo* nei processi reversibili, mentre si accresce nel corso di processi irreversibili. Queste conclusioni possono essere riassunte rimarcando le differenze fra calore ed entropia (e cioè fra il “calore” di Joule e il “calorico” di Carnot):

“Il calore si conserva solo nei processi che non implicano lavoro. L'entropia si conserva solo nei processi reversibili”.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 2

Per una discussione critico-storica della evoluzione dei concetti della termodinamica può vedersi

1. M. Born, "Filosofia naturale della Causalità e del Caso" -Ed. Borin-ghieri.
2. L. Tisza, "Generalized thermodynamics", Ed. M I.T. press., (Mas-sachussets Institute of Techology).

3 DEFINIZIONI E TERMINOLOGIA DELLA TERMODINAMICA

3.1 Premessa

Come ogni altra scienza, la termodinamica fa uso di un suo vocabolario, in cui impiega termini nuovi, appositamente conati per essa (come ad es. la parola “entropia” o la allocuzione “funzione di stato”), o anche parole prese dal linguaggio comune, cui però conferisce un significato ben preciso e precisamente definito, spesso lontano o solo vagamente simile al significato usuale (come ad es. le parole “reversibile” o “irreversibile” o le allocuzioni “sorgente termica”, “sistema termodinamico”, “variabile di stato” etc). Ovviamente è indispensabile acquistare una completa padronanza di tale vocabolario e ciò sia per ottenere quella proprietà di linguaggio indispensabile nella esposizione di fatti e teorie inerenti la fisica, sia per poter agevolmente leggere e capire un testo di fisica, ove la parola o la allocuzione corretta, inserite con proprietà nel giusto posto, dicono più di tanti lunghi discorsi. Così ad es. l’affermazione pura e semplice che una certa grandezza “è una funzione di stato”, comporta una serie di proprietà e di conseguenze che sono subito evidenti a chi ben conosce cosa si definisca come “funzione di stato”, e costituisce una affermazione di notevole peso ed importanza. In questo capitolo cercheremo di fornire il lettore di un tale vocabolario. Chiariremo spesso e fin da qui sottolineiamo che, per rendere più intuibili le varie definizioni ci serviamo di esempi, di concetti tratti dalla vita comune, di analogie con altri rami della fisica eventualmente più familiari. Tuttavia tali discorsi avranno sempre un carattere puramente esplicativo. L’unico vero e rigoroso significato di un termine discende esclusivamente dalla legge (o dalle leggi) che lo definiscono e a cui deve soddisfare¹.

¹ Alle volte è difficile tradurre in leggi matematicamente esprimibili una definizione. In tal caso in luogo della legge si avrà una definizione letterale, che dovrà essere il più concisa ed il meno equivoca possibile. Noi ci atterremo spesso a tale scelta e ciò perché una assiomatizzazione formale della termodinamica presenta notevoli difficoltà d’ordine

Un utile esercizio mentale per il lettore è proprio quello di verificare come, ogni volta che il termine viene usato (in una legge, in una formula etc), tale uso concordi con le leggi di definizione, e cioè verificare che non si fa un uso indebito del termine stesso.

3.2 Sistema termodinamico. Temperatura. Sorgenti di calore.

Definizione

“Definiamo SISTEMA TERMODINAMICO una porzione macroscopica dell’Universo alla quale siamo interessati dal punto di vista fisico e che sia oggettivamente individuabile e descrivibile nell’ambito di validità completa del principio di conservazione dell’energia”.

Come si vede questa definizione è estremamente generale. Qualunque cosa può essere considerata un sistema termodinamico, da un pezzo di materia inerte, ad una complicata macchina e persino ad una creatura vivente.

Si noti però che noi limitiamo il concetto esigendo che

- a) vi sia un interesse soggettivo circa il sistema;
- b) tale interesse deve poter essere oggettivizzato tramite una descrizione precisa;
- c) il sistema deve avere una sua individualità, ossia deve sempre essere possibile distinguere fra sistema, da una parte e resto dell’universo, dall’altra;
- d) in linea di massima il sistema deve essere finito, (sebbene per particolari esigenze si debba a volte idealizzarlo mediante un sistema infinito).

Nello stesso tempo il concetto di sistema termodinamico è più vasto che non quello, per es., di sistema meccanico, in quanto si esige la validità *completa* del principio di conservazione dell’energia.

Abbiamo visto nel par.7 del cap.2 come il principio di conservazione dell’energia meccanica non possa essere ritenuto valido rigorosamente. Questa è una conseguenza del fatto che la descrizione meccanica è una descrizione idealizzata del mondo fisico, la cui validità (pur molto vasta e di grande

matematica e, peraltro, non è univocamente ben precisata a tutt’oggi.

generalità) è autolimitata appunto a quei casi in cui forme di energia diverse da quelle considerate in meccanica (e cioè cinetica e potenziale) non entrano in considerazione.

In qualche modo, e a scopo di chiarimento, possiamo qui illustrare quella che potrebbe essere la evoluzione di un sistema dinamico in un sistema termodinamico. Si possono seguire due vie alternative. La prima consiste nel partire da un sistema costituito punti materiali, e nel fare crescere enormemente il numero dei punti costituenti il sistema. Se fra tali punti vengono postulate delle interazioni, come deve essere per avere una maggiore aderenza con la realtà, ci si accorge che, ben presto, diviene praticamente impossibile trattare il sistema dal punto di vista meccanico per le soverchianti difficoltà matematiche che si presentano². Tali difficoltà consistono essenzialmente nella seguente circostanza: le forze che i punti si scambiano dipendono ovviamente dalle mutue distanze, e cioè dalle posizioni che i punti assumono nel corso del tempo. Per potere quindi determinare tali forze come funzioni note del tempo occorrerebbe conoscere le posizioni di ciascun punto in funzione del tempo. Ma tali funzioni si possono ottenere solo integrando le equazioni di moto, e per fare ciò è necessario conoscere le forze. Come si vede si tratta di un circolo vizioso, per uscire dal quale occorrerà fare sempre delle approssimazioni e delle ipotesi semplificative spesso drastiche, che, peraltro, servono solo in casi particolari. Tuttavia, man mano che il numero dei punti costituenti il sistema dinamico aumenta, ci si può accorgere di non essere più interessati ad una descrizione dettagliata della dinamica del sistema, e si può prendere in considerazione l'idea di fornire soltanto una descrizione *media* del sistema (p.es. qualora si sappia che i punti costituenti il sistema non possono allontanarsi l'uno dall'altro per più di una distanza che sia piccola rispetto alla scala macroscopica, anziché descrivere il moto di ciascun punto ci si può accontentare di descrivere il moto del centro di massa, il che localizzerà il sistema in maniera abbastanza sufficiente per gli scopi pratici). Il passare ad una descrizione media equivale a sostituire l'enorme numero di gradi di libertà del sistema con un numero molto ridotto di nuovi gradi di libertà che sono, in qualche modo, medie operate sui precedenti (così, p.es. le 3 coordinate del centro di massa sono la media (ponderale) delle $3N$ coordinate di tutti gli N punti costituenti il sistema).

La rinuncia ad una descrizione dettagliata impone però un prezzo ele-

²Il problema di due punti materiali si risolve abbastanza facilmente con i metodi della Meccanica Razionale. Il problema di tre punti è già molte più difficile. Soluzioni particolari sono state date da Lagrange e da Laplace; e il problema in se è stato risolto da Gauss. Per un sistema costituito da quattro punti interagenti non si conosce tuttora alcuna soluzione generale.

vato: il principio di conservazione della energia viene violato. Infatti, come abbiamo illustrato nel capitolo precedente, energia può sempre fluire in tutti i gradi di libertà e, dal punto di vista della nostra descrizione media che prescinde dalla maggior parte di essi, sembra essere perduta. Di qui la necessità di postulare l'esistenza di una nuova forma di energia: l'energia interna; il sistema dinamico è così divenuto un sistema termodinamico.

La maggiore difficoltà di un approccio di questo genere (che è proprio della termodinamica statistica) consiste nella impossibilità di conciliare la reversibilità delle leggi meccaniche con la irreversibilità propria dei fenomeni termodinamici (cfr. par.1, par.8 e appendice del cap.1). Su questo punto si avrà occasione di tornare in seguito nel par.5 di questo capitolo e nel cap.11). Un approccio alternativo consiste nel considerare fin dall'inizio un sistema (meccanico) macroscopico, descritto nell'ambito della dinamica dei continui. Un sistema di questo tipo è definito per mezzo di parametri macroscopici (che possono eventualmente essere funzioni del posto e del tempo) come la densità, la densità di forza, il tensore degli sforzi, il tensore delle deformazioni etc. Fra tali parametri esistono delle relazioni (leggi fisiche) ben precise, come ad es. la legge di Hooke, secondo la quale gli sforzi sono proporzionali alle deformazioni. In tali leggi intervengono certi coefficienti caratteristici del corpo - come ad es. i moduli di elasticità. Ora l'esperienza mostra che tali coefficienti, che, in pratica, determinano la maniera con cui un corpo risponde a sollecitazioni esterne, non sono costanti, ma dipendono dallo stato termico del corpo stesso (cfr. par.2 e par.7 cap.1).

Il prendere in esame tale dipendenza e tenerne conto nella descrizione del sistema, significa appunto passare dal sistema dinamico al sistema termodinamico. Mostriamo un esempio molto semplice. Si consideri un sistema costituito da un gas. I parametri meccanici che servono a descriverlo sono la pressione P ed il volume V . Fra di essi esiste una ben precisa relazione (l'analogo della legge di Hooke) che per certi tipi di gas come l'elio, l'idrogeno etc. può essere scritta nella forma semplice della legge di Boyle:

$$PV = K = \text{cost.} \quad (\text{Sistema dinamico})$$

Ci si accorge tuttavia che è possibile far variare la pressione pur mantenendo costante il volume, e viceversa (leggi di Volta-Gay Lussac): quando se ne vari lo stato termico:

$$\begin{aligned} P &= P_0(1 + \alpha T) & (V=\text{cost.}) \\ V &= V_0(1 + \alpha T) & (P=\text{cost.}) \end{aligned}$$

Mettendo insieme queste leggi si ottiene una descrizione più completa ed aderente al vero del nostro sistema:

$$PV = RT \quad (\text{sistema termodin.})$$

(dove T è la temperatura misurata alla scala Kelvin). Tale descrizione è appunto una descrizione termodinamica.

In conclusione, un sistema termodinamico si può ottenere da un sistema dinamico *macroscopico* quando ai parametri che lo descrivono si aggiunge la *temperatura* e se ne studiano le relazioni che la legano agli altri parametri. Per definire accuratamente la temperatura, occorre introdurre il concetto di Equilibrio Termico (si veda l'appendice a questo capitolo). Già al par.2 del cap.1 abbiamo cercato di fornirne un concetto intuitivo, che ora cercheremo di precisare.

La considerazione di un sistema termodinamico comporta, fra l'altro, la possibilità che due sistemi si scambino energia sotto forma non meccanica (o, più in generale, non ottenibile come lavoro di una forza nota). Quando due sistemi possono fare ciò, si dice che sono in contatto termico. Macroscopicamente ci si accorge di ciò per i mutamenti che avvengono in ciascuno dei sistemi a contatto, come conseguenza della variazione dello stato termico di ciascuno di essi. Quando non è più percepibile alcun mutamento, ma viceversa la situazione di ciascun sistema rimane stazionaria nel tempo, si dice che si è raggiunto l'equilibrio termico. Sussiste ora un importante assioma, dettato dalle continue osservazioni sperimentali, e che prende in nome di: Principio zero della Termodinamica:

“Se due sistemi sono in equilibrio termico con un terzo, essi sono anche in equilibrio termico fra loro”.

Facendo uso di tale principio è possibile allora, per lo meno in via concettuale, suddividere lo insieme di tutti i possibili sistemi termodinamici in classi, tali che tutti i sistemi appartenenti ad una stessa classe siano in equilibrio termodinamico fra loro, mentre sistemi appartenenti a classi diverse non lo sono.

Basterà perciò considerare un primo sistema A e porlo in contatto termico con un secondo sistema B . Se i due sistemi sono in equilibrio si pone B nella classe di A . Se non lo sono (se cioè si ha indizio che nei sistemi accadono certe variazioni), il contatto viene subito interrotto (concettualmente la perturbazione prodotta dal breve contatto può essere resa trascurabile) e il sistema B diviene il capostipite di una nuova classe. Un terzo sistema C verrà parimenti esaminato, e collocato nella classe di A o di B , o costituirà classe a se, a seconda che sia in equilibrio con A o con B o con nessuno dei due. Il procedimento verrà così ripetuto fino ad esaurire tutti

i possibili sistemi (si badi che si tratta di un procedimento puramente concettuale). Una volta effettuata tale suddivisione in classi, si potrà definire la temperatura come

“La proprietà che ha un sistema termodinamico di appartenere all’una o all’altra delle classi di sistemi in mutuo equilibrio”.

Alternativamente possiamo definire la temperatura mediante l’affermazione:

“Due sistemi sono in equilibrio termico se e solo se hanno la stessa temperatura”.

Questa definizione equivale, ovviamente, alla precedente. Una definizione più rigorosa in senso matematico è trattata nell’appendice di questo capitolo.

Nello studio della termodinamica si fa spesso uso di particolari sistemi che prendono il nome di **SORGENTI TERMICHE**, o **SORGENTI DI CALORE**. Tali sistemi sono caratterizzati dal fatto che, con qualunque altro sistema siano posti in contatto termico, ad equilibrio raggiunto impongono a tale sistema la propria temperatura che si mantiene in ogni caso rigorosamente costante. Ricordando quanto si è detto al par.4 del cap.1, possiamo ricordare (pur non avendo ancora definito il calore), che l’equilibrio termico fra sistemi è raggiunto mediante lo scambio di calore. Dunque una sorgente termica ha la proprietà di cedere calore *senza che la sua temperatura subisca variazioni*. La prima legge della termologia ci dice allora che una sorgente termica deve essere caratterizzata dall’averne una capacità termica infinita. In pratica basterà richiedere che la capacità termica della sorgente sia enormemente maggiore di quella di qualunque sistema che con la sorgente debba venire a contatto. Così, p.es., la stessa atmosfera, il mare, etc. possono essere considerati come sorgenti termiche. Analogamente un sistema in cui abbia luogo un cambiamento di fase (p.es. una miscela di acqua e ghiaccio) costituisce, in virtù della seconda legge della termologia, una sorgente termica (almeno finché non abbia fine il cambiamento per esaurimento di una delle due fasi). Apparecchi che si comportano come sorgenti termiche artificiali possono essere realizzati usando opportuni sistemi di controllo che riforniscono o sottraggono energia ad un opportuno ambiente, man mano che questo cede o assorbe calore, in modo da mantenerne costante la temperatura (Termostati).

3.3 Variabili di stato. Funzioni di stato.

Anche allo scopo di definire le variabili di stato, possiamo seguire due vie alternative.

La prima è la seguente:

Definizione

Le variabili di stato costituiscono l'insieme minimo di parametri che:

- i) *Descrivono completamente il sistema;*
- ii) *Costituiscono un insieme completo, nel senso che si autodeterminano.*

Illustriamo questa definizione. Descrizione completa del sistema significa che le informazioni forniteci dalla conoscenza delle variabili di stato sono sufficienti a consentirci di riprodurre il sistema ogni volta che lo vogliamo, in una qualunque assegnata situazione fisica (stato). Il richiedere poi che l'insieme costituito dalle variabili di stato sia completo, va inteso nel senso che la conoscenza di esse è necessaria e sufficiente al fine di poter prevedere e calcolare il comportamento del sistema nei confronti di una qualunque sollecitazione impostagli dall'esterno. Così, per fare un esempio, sottoponendo una molla ad una forza, la molla si deforma. Per piccole deformazioni si ha proporzionalità fra forza e deformazione. La costante di proporzionalità (costante elastica della molla) dipende però dalla temperatura: non conoscendo questa non potremo prevedere la deformazione subita; dunque dobbiamo comprendere la temperatura fra le variabili di stato che descrivono il sistema. Ancora, la nostra molla può essere sensibile ad azioni di tipo magnetico (p.es. potrà essere fatta di ferro). In questo caso la presenza di un campo magnetico ne potrà condizionare il comportamento: dovremo allora includere anche il campo magnetico fra le variabili di stato, e così via. Da quanto detto appare chiaro che il numero delle variabili di stato può essere elevatissimo, e si ha il sospetto che possa addirittura essere infinito. Fra l'altro non potremo mai essere sicuri di avere considerato tutte le possibili azioni che un sistema può subire.

In pratica quindi noi dovremo ridurre drasticamente il numero delle variabili di stato. In base alla definizione ciò equivale a sostituire il sistema fisico reale che stiamo trattando con un sistema fisico ideale, incapace di ogni altro comportamento che non sia quello descrivibile, nel senso della definizione, dalle poche variabili di stato che si sono prescelte. Così, riferendoci all'esempio di cui sopra, il non considerare il campo magnetico fra le variabili di stato equivale al sostituire idealmente alla molla reale di ferro una molla ideale costituita da un materiale che ha tutte le caratteristiche e le proprietà del ferro, meno quella di essere suscettibile ad azioni magnetiche. Analogamente il non considerare la temperatura equivarrebbe a considerare una molla ideale la cui costante elastica non dipenda dalla temperatura, che non si dilati, non possa essere fusa etc. È ovvio allora che le conclusioni

che si traggono dallo studio di un tale sistema idealizzato possono essere applicate al sistema reale solo approssimativamente. L'approssimazione, peraltro, sarà tanto migliore quanto meno saranno intervenuti, nella realtà, fatti fisici coinvolgenti le variabili che si erano escluse dalla descrizione. Una maniera equivalente, e sotto certi punti di vista più soddisfacenti, per introdurre il concetto di variabile di stato, consiste nel prestare attenzione al tipo di energie che il sistema è o può essere in grado di scambiare con l'esterno. Come più volte ripetuto, l'energia viene scambiata fra sistemi per mezzo di lavoro, e tale lavoro potrà essere meccanico, elettrico, magnetico etc. a seconda del tipo di forze che intervengono. Fra queste forme comprendiamo ovviamente il calore, come lavoro di forze microscopiche non ulteriormente analizzabili.

Orbene, può asserirsi che:

Ad ogni forma di scambio energetico corrispondono due grandezze fisiche, X , Y , tali che la variazione infinitesima di energia $\delta\varepsilon$, connessa con tale scambio sia data da:

$$\delta\varepsilon = YdX \quad (3.1)$$

La grandezza Y prende il nome di grandezza INTENSIVA, la X quello di grandezza ESTENSIVA. Se N sono le diverse forme di scambi energetici in cui il sistema può essere coinvolto, si definiscono variabili di stato N variabili, indifferentemente estensive o intensive, una per ciascun tipo di scambio.

Quando si rifletta come l'energia è sempre la responsabile dei mutamenti che accadono nei sistemi, si vede subito come questa seconda definizione coincide con la prima. Esempi di espressioni del tipo 3.1 sono i seguenti: variazioni di energia connessi con il lavoro delle forze di pressione:

$$\delta\varepsilon = pdV$$

con il lavoro di una forza generica F :

$$\delta\varepsilon = \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

con il lavoro di forze elettriche:

$$\delta\varepsilon = \vec{E} \cdot d\vec{P}$$

dove $\vec{P}$ è il vettore polarizzazione ed $\vec{E}$ il vettore campo elettrico; con il lavoro di forze magnetiche:

$$\delta\varepsilon = \vec{H} \cdot d\vec{M}$$

ove $\vec{M}$ è il vettore magnetizzazione ed $\vec{H}$ il vettore campo magnetico; con lo svolgersi di reazioni chimiche:

$$\delta\varepsilon = \mu dn$$

ove μ è il potenziale chimico ed n il numero di moli; etc.

La ragione per cui il numero delle variabili di stato è N e non $2N$, sta nel fatto che ciascuna coppia di variabili connessa con un assegnato scambio energetico, è collegata da una relazione, tale che, nota una di esse, ne consegue l'altra. Tali relazioni discendono dallo studio delle particolari forme di energia in gioco, nell'ambito di leggi proprie di quella materia. Così ad es. le teorie sull'elettromagnetismo insegnano che:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_E \vec{E} \quad ; \quad \vec{M} = \mu_0 \chi_M \vec{H} \quad (3.2)$$

dove ε_0 e μ_0 sono costanti universali dipendenti solo dalla scelta delle unità di misura, mentre χ_E e χ_M sono coefficienti (susceptività) caratteristici del sistema che si considera, (analoghi, in un certo senso a quella che è la costante elastica di una molla) e che in generale dipendono dallo stato del sistema e, in particolare dalla temperatura. Relazioni del tipo 3.2 costituiscono le cosiddette "Equazioni di stato". Un discorso a parte deve essere fatto per quanto riguarda gli scambi energetici che hanno luogo tramite il calore.

In questo caso, l'affermazione che la quantità (infinitesima) di calore δQ che il sistema scambia con l'esterno, può ancora porsi sotto la forma 3.1 è una affermazione di carattere puramente termodinamico e costituisce una vera e propria legge. Tale legge è espressa, in forma generale, dal secondo principio della termodinamica, e noi la considereremo in dettaglio al cap.5. Per ora ci accontenteremo di affermare senz'altro che è possibile scrivere

$$\delta Q = T dS \quad (3.3)$$

di modo che, agli scambi energetici connessi con il contatto termico, restano associate la coppia di variabili Temperatura T (intensiva) ed Entropia S (estensiva).

La definizione delle variabili di stato è strettamente connessa con quella di sistema termodinamico. In particolare è evidente che fissare il tipo e il numero delle variabili di stato in pratica equivale a fissare un particolare tipo di sistema termodinamico. Così, il considerare come variabili di stato, la pressione e la temperatura, significa che si vuole considerare un sistema che sia in grado di scambiare energia con l'esterno *solo* per mezzo del lavoro delle forze di pressione e della temperatura: Un tale sistema è, ad es. un gas,

idealizzato in modo da renderlo incapace di azioni elettriche o magnetiche, in cui non possono avvenire reazioni chimiche, e così via.

Quando si siano fissate le variabili di stato, l'attribuire un ben preciso valore costante a ciascuna di esse equivale a fissare completamente la situazione fisica in cui si trova il sistema, ossia ne caratterizza lo STATO.

Definiamo perciò STATO di un sistema termodinamico un insieme di N valori numerici attribuiti alle N variabili di stato, quando tali valori non cambiano nel corso del tempo.

Così, nell'esempio di cui sopra, l'assegnazione dei valori $p = 3 \text{ atm.}$, $T = 47^\circ\text{C}$, fissa uno stato preciso del nostro sistema gassoso. Si noti peraltro come, per definizione, lo stato termodinamico, deve essere uno stato di equilibrio per il sistema. La ragione di questo fatto sta nella circostanza che solo quando il sistema è in equilibrio è possibile definire (e misurare) le variabili intensive (si ricordi come esempio quanto detto al par.3 del cap.2 a proposito della pressione). Queste ultime, infatti, descrivono delle *qualità* del sistema, e le possono descrivere in tanto in quanto il sistema stesso sia omogeneo rispetto ad esse. Consideriamo, come ulteriore esempio un oggetto la cui temperatura varia da punto a punto. È ovvio che nessun valore unico della variabile T potrà descrivere lo stato termico di un tale sistema. Quando però, nel corso del tempo e seguendo le leggi della propagazione del calore, la temperatura si sarà uniformata in tutto il corpo, l'equilibrio sarà stato raggiunto ed un unico valore di T sarà attribuibile a tutto il corpo.

La situazione non cambia qualora si scegliessero come variabili di stato tutte e sole le variabili estensive. In questo caso, infatti, le variabili intensive assumerebbero il ruolo di funzioni di stato, (vedi appresso) ricavabili a partire da leggi del tipo visto precedentemente (cfr. eq. 3.2) che a loro volta sono valide se e solo se il sistema si trova in uno stato di equilibrio.

La descrizione di stati non di equilibrio, in cui di necessità le variabili intensive anziché numeri sono funzioni del posto e del tempo, esula dai nostri scopi, ed è studiata nell'ambito più generale della Termodinamica dei processi irreversibili (cfr. ad es. De Groot & Mazur *Thermodynamics of irreversible processes*).

Associate ad ogni sistema termodinamico vi possono essere parecchie altre grandezze fisiche che dipendono dallo stato del sistema, ossia tali da assumere valori che variano al variare dello stato. Fra queste, particolare importanza rivestono le FUNZIONI DI STATO.

Si definisce FUNZIONE DI STATO una funzione analitica (in senso matematico) delle variabili di stato.

In termini più concreti, una funzione di stato è una grandezza che dipende esclusivamente dalle variabili di stato, per cui, una volta fissato lo stato di un sistema, tale grandezza è determinata univocamente. Ad

esempio, ricordando quanto si è detto a proposito delle N variabili di stato (una per ognuno degli N contatti energetici, scelta arbitrariamente fra la coppia che caratterizza ciascun contatto), le N restanti grandezze sono altrettante funzioni di stato.

Nell'esempio del gas sopra riportato, in cui come variabili di stato si erano scelte la pressione p e la temperatura T , le grandezze coniugate, e cioè il volume V e l'entropia S assumono il ruolo di funzioni di stato. Naturalmente avremo potuto scegliere volume ed entropia come variabili, nel qual caso pressione e temperatura avrebbero assunto il ruolo di funzioni. Il significato delle funzioni di stato sarà ulteriormente chiarito nei prossimi paragrafi per confronto con grandezze di interesse fisico che possono essere o non essere funzioni di stato.

3.4 Trasformazioni - Cicli.

Consideriamo un sistema termodinamico, che si trovi in un ben definito stato. Se ora, intervenendo dall'esterno in un modo qualunque, provochiamo una variazione in almeno una delle variabili di stato (p.es. facendo scambiare energia al sistema attraverso il contatto energetico relativo a quella variabile), si potrà avere in generale una variazione anche di altre variabili e, in ogni caso, una volta raggiunto l'equilibrio, si avrà che il sistema si trova in un nuovo stato che differisce dal precedente per il valore di almeno una delle variabili di stato.

Si definisce TRASFORMAZIONE il processo secondo il quale un sistema termodinamico passa da uno stato di equilibrio ad un altro.

Lo stato finale di equilibrio in generale dipenderà non solo dalla variazione che inizialmente è stata provocata in una delle variabili di stato, ma anche da eventuali vincoli che possono essere imposti al sistema. Illustriamo questa circostanza sopra un esempio. Consideriamo un semplice sistema termodinamico, costituito da un gas che con l'esterno possa scambiare energia solo sotto forma di calore o di lavoro delle forze di pressione. Scegliamo come variabili di stato le intensive p e T . Supponiamo inoltre che il legame fra la coppia pressione-volume sia del tipo semplice:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (3.4)$$

dove R è una costante dipendente solo dalla scelta delle unità di misura. Un tale sistema (chiaramente ideale) costituisce quello che si chiama un gas perfetto (cfr. cap.7). Una coppia di valori p, T definisce uno stato del sistema. Una maniera molto utile di rappresentare tali stati, consiste

nel considerare un piano riferito ad un sistema di assi coordinati cartesiani ortogonali.

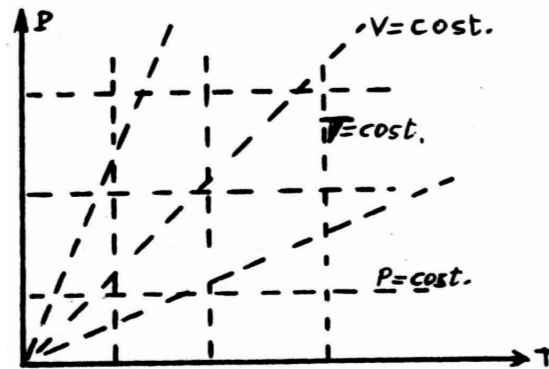


fig.1

Sull'asse delle ordinate riporteremo i valori della pressione, e su quello delle ascisse i valori della temperatura (fig.1). Un punto di tale piano rappresenterà uno stato per il sistema. L'insieme di tutti quegli stati che hanno la stessa pressione costituirà, ovviamente, delle rette parallele all'asse delle ascisse. Rette parallele all'asse delle ordinate costituiranno l'insieme degli stati caratterizzati dalla stessa temperatura. Dalla eq. 3.4, poi, si deduce facilmente che l'insieme degli stati caratterizzati dallo stesso volume è costituito dalle rette uscenti dall'origine e di equazione

$$P = \frac{R}{V} T$$

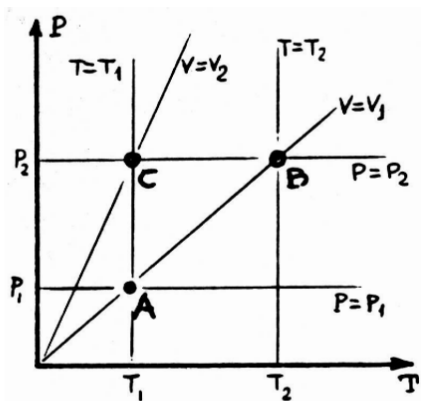


fig.2

Ovviamente esiste una relazione analoga alla 3.4 che fornisce l'altra variabile coniugata S (entropia), per ogni valore delle variabili di stato p , T , e di conseguenza se ne potrebbe dedurre il luogo dei punti rappresentativi di quegli stati caratterizzati dallo stesso valore dell'entropia (cap.7).

Supponiamo ora che il nostro sistema si trovi in uno stato iniziale A caratterizzato dai valori P_1 e T_1 (fig.2), e provochiamone una trasformazione facendo variare la pressione da P_1 a P_2 . Lo stato finale di equilibrio si dovrà ovviamente trovare sulla retta $P = P_2$, ma ciò lascia ancora un'ampia scelta di possibilità. Se, ad es., noi avessimo vincolato il sistema a restare con un volume

costante (p.es. rinchiudendolo in un recipiente indilatabile e indeformabile), lo stato finale sarebbe B , appartenente oltre che alla retta $P = P_2$ anche alla retta $V = V_1$ (passante per l'origine e per lo stato iniziale A). Contemporaneamente la temperatura del sistema varierebbe da T_1 a T_2 . Se viceversa avessimo vincolato il sistema a mantenere costante la temperatura (p.es. mettendolo in un termostato), lo stato finale sarebbe C , ed il volume passerebbe dal valore iniziale V_1 al valore finale V_2 . Si comprende facilmente come, variando opportunamente le condizioni esterne, ossia i vincoli imposti al sistema, si possa raggiungere uno qualunque degli stati giacenti sulla retta $P = P_2$. Esistono particolari trasformazioni che prendono il nome di CICLI.

Si definisce CICLO una trasformazione termodinamica caratterizzata dal fatto che lo stato finale di equilibrio coincide con lo stato iniziale.

3.5 Trasformazioni reversibili ed irreversibili

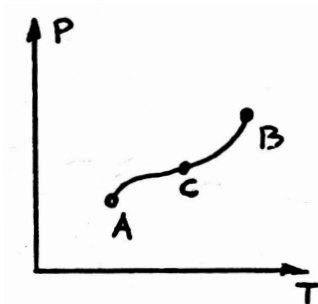


fig.3

Nel paragrafo precedente abbiamo analizzato un esempio di trasformazione. Si sarà notato che in tale analisi ci si è limitati a parlare dei possibili stati finali, ma nulla si è detto circa il “percorso” seguito dal sistema per passare dallo stato iniziale allo stato finale. Nella rappresentazione grafica introdotta in detto esempio, indicare tale “percorso” avrebbe significato tracciare una linea continua avente per estremi lo stato iniziale A e lo stato finale B (fig.3). Tracciare una siffatta linea equivale ad affermare di conoscere

istante per istante lo stato (per es. C) in cui si trova il sistema, mentre tale stato sta variando per passare da A a B . Ora, per definizione, uno stato termodinamico deve essere uno stato di equilibrio (cfr.par.3) e cioè uno stato che non varia nel corso del tempo. Ne consegue che è impossibile definire uno stato intermedio come C , e quindi tracciare una linea che rappresenti la trasformazione stessa. Una tale rappresentazione può solo essere ottenuta come caso limite, con un procedimento che illustreremo sempre sopra l'esempio già usato del gas (ideale) descritto dalle variabili p, T . Come già detto, facendo variare la pressione da un valore P ad un valore P_2 , si passerà da uno stato A ad uno stato B . Tali stati sono perfettamente noti e localizzabili nel diagramma p, T . Nessuna informazione precisa può aversi

sugli stadi intermedi, ed è persino dubbio il pensare che tali stadi intermedi esistano (nel senso già spiegato di stato termodinamico).

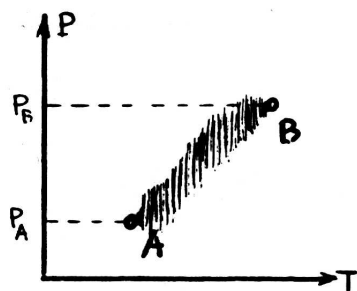


fig.4

Rappresentiamo tale situazione in fig.4, ove la “nebbia” fra A e B corrisponde alla nostra ignoranza degli stadi intermedi. Supponiamo ora che, ferme restando tutte le altre condizioni, anziché variare in una sola volta la pressione da P_1 a P_2 , operiamo tale variazione in più tappe, $P_1, P_a, P_b \dots P_2$ avendo cura ogni volta di non variare ulteriormente la pressione, se non quando il sistema abbia raggiunto lo stato di equilibrio relativamente alla variazione precedente. In tal modo, oltre che la esatta conoscenza degli stati iniziali e

finali, avremo anche la conoscenza di un certo numero di stati intermedi, o la nostra ignoranza sarà notevolmente diminuita (cfr. fig.5).

Se ora idealmente passiamo al limite, pensando di far variare ogni volta la pressione di una quantità infinitesima, nel corso di un numero infinito di stadi, otterremo una trasformazione di cui qualunque stadio intermedio potrà essere definito e determinato con tutta la precisione voluta.

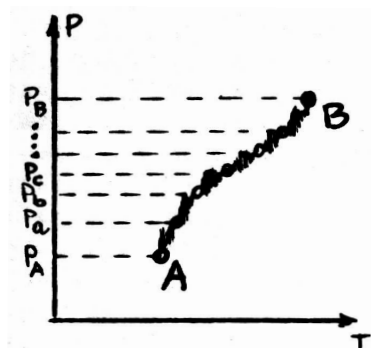


fig.5

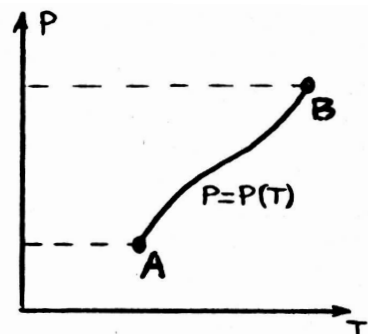


fig.6

Tale trasformazione è ora rappresentabile con una linea continua nel nostro diagramma p, T (fig.6) spesso la si potrà addirittura descrivere analiticamente mediante una funzione

$$p = p(T)$$

e così via. Ovviamente una tale trasformazione richiederebbe un tempo infinito per essere compiuta, dato che risulta costituita da infiniti stadi e si richiede il raggiungimento dell' equilibrio prima di passare da ogni stadio

al successivo. Si tratta, come già detto di una idealizzazione. In pratica una trasformazione che venga fatta avvenire molto lentamente, e in cui il sistema si trovi sempre molto prossimo ad uno stato termodinamico di equilibrio, può approssimare molto bene una trasformazione ideale del tipo detto prima. Le trasformazioni di questo genere (o meglio le trasformazioni ideali cui esse si approssimano) prendono il nome di TRASFORMAZIONI QUASI-STATICHE. Una importante proprietà delle trasformazioni quasi statiche è che esse sono INVERTIBILI. È cioè possibile far tornare il sistema dallo stato B allo stato A , *facendolo ripassare per tutti e soli gli stati intermedi percorsi nella precedente trasformazione da A a B .*

(Ovviamente anche nel caso di trasformazioni che non siano quasi statiche (cfr.fig.4) si può riportare il sistema nello stato iniziale, ma non sarà certo possibile farlo ripassare per la stessa strada percorsa all'andata, dato che tale strada, intesa come insieme di stati intermedi, non è neppure definibile).

Fra le trasformazioni quasi-statiche, particolare importanza rivestono le cosiddette TRASFORMAZIONI REVERSIBILI. Definiamo REVERSIBILE quella trasformazione quasi statica che può essere invertita, e tale che quando il sistema sia tornato nello stato iniziale anche l'ambiente esterno è tornato nello stato iniziale.



fig.7

In altre parole, se la trasformazione $A \rightarrow B$ è reversibile, deve essere possibile riportare il sistema nello stato A senza che alcuna traccia sia rimasta della duplice trasformazione $A \rightarrow B$, $B \rightarrow A$. Mostriamo ora sopra un esempio concreto come da una trasformazione qualunque possa passarsi ad una trasformazione reversibile. Consideriamo, a tale scopo, un cilindro pieno di gas e chiuso da un pistone su cui grava una massa complessiva M (v. fig.7 cfr. anche par.4, cap.2). Per semplicità supporremo anche che

tutto il nostro sistema sia immerso in un termostato, ossia vincoliamo la temperatura ad un fissato valore.

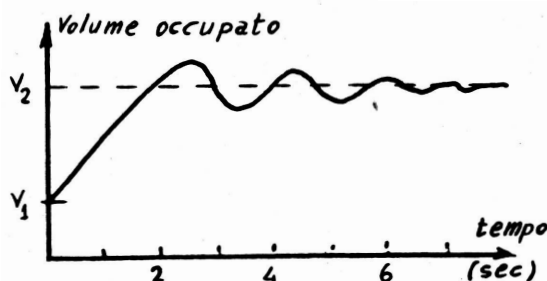


fig.8

Togliendo ora una porzione m di massa, il gas si espande, bruscamente; il sistema compie un certo numero di oscillazioni intorno alla nuova posizione di equilibrio, finché si arresta, dopo aver dissipato tramite gli attriti l'energia cinetica che il lavoro delle forze di pressione ha fornito al pistone (v. fig.8).

Durante il processo le variabili di stato non sono definibili.

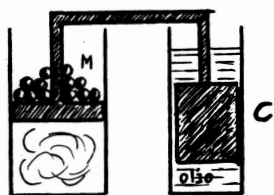


fig.9

La trasformazione non è certo del tipo quasi-statico. Modifichiamo ora il nostro dispositivo, munendo il pistone di uno smorzatore ad olio, per esempio (fig.9). Il moto di espansione del pistone è ora ostacolato dall'attrito viscoso che l'olio esercita sullo smorzatore C . Lo smorzamento può essere reso abbastanza grande affinché in ogni istante la velocità del pistone sia prossima ad essere zero.

In tal caso non si avranno oscillazioni del sistema, ed il pistone tenderà asintoticamente alla posizione finale, in un tempo che può essere reso molto lungo (v.fig.10).

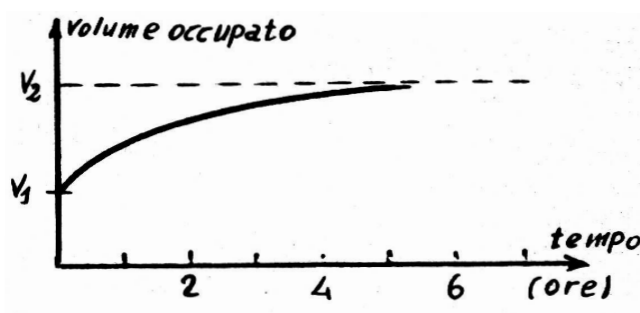


fig.10

In queste condizioni sarà possibile definire e valutare istante per istante le variabili di stato, e tracciare un grafico della trasformazione. In fig.11 è mostrato tale grafico, nel piano p, T . La trasformazione è del tipo quasi-statico. Essa può essere invertita: basterà perciò rimettere sul pistone la massa m prima tolta, perché il sistema torni, sempre in maniera quasi-statica allo stato iniziale. Vediamo però subito che la trasformazione *non è reversibile*. Consideriamo, infatti la situazione delle masse: una massa m è stata tolta quando il pistone era alla quota iniziale h_1 , dopodiché il pistone si è innalzato fino alla quota finale h_2 . Per farlo tornare in h_1 , la massa m deve essere innalzata fino ad h_2 , ed essere riposta sul pistone, insieme al quale si riporterà di nuovo in h_1 .

L'innalzamento di m da h_1 ad h_2 comporta l'esecuzione di un lavoro

esterno pari ad

$$L = mg(h_2 - h_1)$$

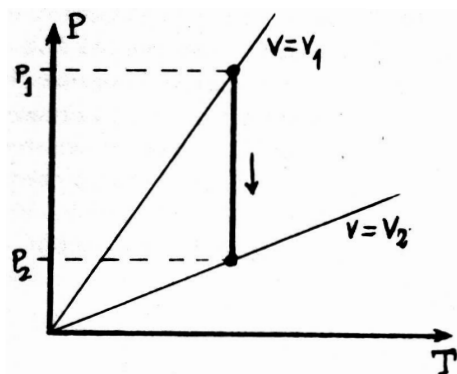


fig.11

Tale lavoro, alla fine, non si ritrova nè sotto forma di energia cinetica (il pistone è fermo), nè sotto forma di energia potenziale (le masse sono di nuovo alla quota iniziale h_1). Esso si è dissipato trasformandosi in calore (essenzialmente nello smorzatore). Pertanto, sebbene il sistema sia tornato allo stato iniziale, l'ambiente è stato definitivamente modificato: in esso si ha infatti una diminuzione di energia meccanica ed un aumento corrispondente di energia termica. Tale variazione è una traccia stabile che una trasformazione ha avuto luogo. Notiamo peraltro che,

sebbene il sistema sia in equilibrio *interno*, talché è possibile, fra l'altro, definire una pressione P durante la trasformazione, non si ha equilibrio *esterno*, nel senso che tale pressione è, istante per istante, macroscopicamente diversa da quella esterna.

Modifichiamo ora per la terza volta il nostro esperimento. Eliminiamo lo smorzatore ad olio, ma, anziché togliere la massa m , togliamo la massa infinitesima dm^3 .

In conseguenza il volume crescerà di una quantità infinitesima dV . Raggiunto l'equilibrio togliamo una seconda massa infinitesima, e così via, finché si sia tolta complessivamente la massa m , e il volume sia passato da V_1 , a V_2 (fig.12).

Il togliere successivamente delle masse infinitesime garantisce che la forza agente sul pistone è sempre infinitesima, trascurabile sarà quindi l'accelerazione e di conseguenza la velocità e l'energia cinetica. Inoltre in ogni istante il sistema sarà prossimo quanto si vuole a una situazione di equilibrio. La trasformazione sarà cioè del tipo quasi-statico. Anche in tal caso essa potrà essere invertita; basterà per ciò cominciare a rimettere sul pistone, gradualmente, le varie masse infinitesime dm che si erano prima tolte. Si rifletta

³Il simbolo di differenziale dm viene usato nel senso di indicare una grandezza che può essere resa *piccola a piacere*. Nel presente caso, le masserelle da togliere saranno tanto piccole quanto è necessario perché sia valido il procedimento seguito, con tutta la esattezza che si vuole.

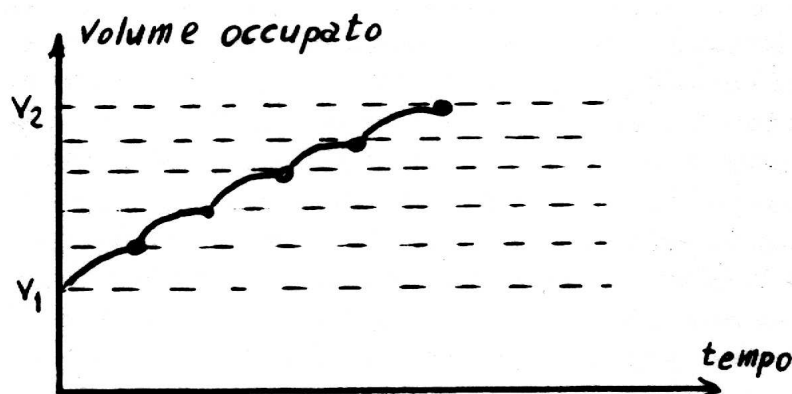


fig.12

ora che per fare ciò sarà sufficiente innalzare *una sola massa infinitesima* dm dalla quota h_1 alla quota h_2 .

Infatti, durante la espansione, avremo lasciato una massa dm a quota h_1 , la successiva a quota $h_1 + dh$, e così via, fino all'ultima lasciata a quota $h_2 - dh$ e la cui rimozione ha finalmente portato il pistone alla quota h . Ponendo ora su di esso la massa dm prelevata a quota h_1 , il pistone si abbasserà alla quota $h_2 - dh$, dove si troverà la massa dm precedentemente lasciata e che potrà essere posta sul pistone senza compiere alcun lavoro meccanico (per lo meno in linea teorica). Ciò abbasserà ulteriormente il pistone portandolo alle varie quote raggiunte durante la salita e a ciascuna delle quali si troverà una massa dm disponibile; il processo proseguirà fino alla quota $h_1 + dh$ e l'ultima massa dm ivi presente porterà il pistone nella posizione h_1 .

In conclusione la "traccia" che è avvenuta una trasformazione sarà consistita nella esecuzione di un lavoro meccanico pari a

$$\delta L = dm \cdot g(h_2 - h_1)$$

che si sarà trasformata come prima in energia termica. Tale traccia è proporzionale alla massa infinitesima dm e può quindi essere resa piccola a piacere: la trasformazione realizzata è dunque REVERSIBILE. È opportuno sottolineare la differenza sostanziale fra il secondo e il terzo caso. In entrambi si ha a che fare con trasformazioni quasi-statiche. Nel secondo caso però la quasi-staticità è ottenuta opponendo alla forza motrice (derivante dalla differenza fra la pressione interna esercitata dal gas e quella esterna esercitata dalla massa residua $M - m$) una considerevole forza di attrito, che dissipa energia meccanica in calore. Tale dissipazione è la radice della irreversibilità (cfr. cap.5).

Nel terzo caso, viceversa, la quasi-staticità è dovuta al fatto che è la stessa forza motrice a essere infinitesima, ossia istante per istante la pressione interna e la pressione esterna differiscono solo per un infinitesimo, sicché il sistema non solo è, come nel II caso, in equilibrio interno, ma è anche in equilibrio con l'esterno. In maniera analoga noi possiamo scaldare un corpo da una temperatura T_1 ad una T_2 in tre modi:

1. Mettendolo in contatto diretto con una sorgente termica a temperatura T_2 . Una tale trasformazione non è del tipo quasi-statico. La variabile T non è definibile, nel corpo, fin quando non si sia raggiunto l'equilibrio. Nel corso della trasformazione non si ha nè equilibrio interno, nè con l'esterno.
2. Mettendo il corpo a contatto con la sorgente termica a temperatura T_2 in maniera indiretta, per es. formando il contatto per mezzo di un terzo corpo intermedio che abbia una piccolissima conducibilità termica. La trasformazione è allora quasi-statica, ma *non reversibile*: si ha equilibrio interno, ma non con l'esterno.
3. Mettendo il corpo a contatto con una sorgente termica la cui temperatura sia $T_1 + dT$, ossia differisca per un infinitesimo da quella del corpo. Raggiunto l'equilibrio si userà una nuova sorgente a temperatura $T_1 + 2dT$, e così via, attraverso infinite sorgenti fino a giungere alla temperatura T_2 . La trasformazione è ora non solo quasi statica, *ma anche reversibile*. In ogni istante la temperatura del sistema e quella dell' "ambiente" differiscono per un infinitesimo, sicché si ha equilibrio interno e con l'esterno.

3.6 Rappresentazioni grafiche.

Nel paragrafo precedente abbiamo avuto modo di introdurre il diagramma P, T come esempio di una rappresentazione grafica degli stati e delle trasformazioni quasi-statiche subite da un sistema. In generale possiamo dire che, considerate le N variabili di stato che caratterizzano un dato sistema, potrà essere utile considerare uno spazio $N - dimensionale$, riferito ad N assi cartesiani ortogonali, ciascuno corrispondente ad una delle variabili di stato. Tale spazio prende il nome di SPAZIO DEGLI STATI. In esso un punto rappresenta uno stato del sistema, caratterizzato da quei valori delle variabili di stato che corrispondono alle coordinate del punto. Una trasformazione sarà analogamente rappresentata da una linea in tale spazio.

Naturalmente una efficace rappresentazione grafica è possibile solo per $N = 2$. Questo è il caso sia di quei sistemi caratterizzati da due sole variabili di stato, come nell'esempio del paragrafo precedente, sia il caso di sistemi caratterizzati da più di due variabili di stato, ma dei quali ci si restringe a considerare quelle trasformazioni per le quali tutte le variabili di stato, meno due, sono vincolate a restare costanti. Un altro tipo di rappresentazione grafica è quello che deriva dal considerare la coppia di variabili connessa con un assegnato scambio energetico, e di riferire un piano a due assi cartesiani ortogonali rappresentanti dette variabili coniugate.

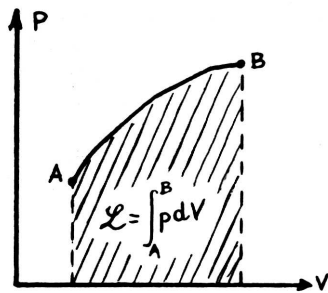


fig.13

Così ad esempio, considerati gli scambi energetici relativi al lavoro delle forze di pressione, saremo condotti a considerare il piano P, V (detto anche piano di Clapeyron) (v. fig. 13). In tale piano una linea sarà ancora l'immagine di una trasformazione, e l'area sottesa da tale linea e dall'asse dei volumi darà senz'altro il *lavoro* connesso con tale trasformazione. Analogamente, se si considerano gli scambi di energia connessi con il calore si è condotti a considerare la coppia di variabili temperatura T ed entropia S (cfr. par. 3, eq 3.3).

Quando si consideri il piano T, S (piano "entropico"), l'area sottesa dalla curva rappresentativa di una trasformazione fornisce il calore scambiato dal sistema durante la trasformazione stessa (cfr. fig. 14).

Gli esempi potrebbero facilmente e stendersi ad ogni coppia coniugata di variabili, connessa con ogni tipo di scambio energetico. In ogni caso l'area sottesa dalla curva immagine della trasformazione, fornisce l'ammontare scambiato di quel particolare tipo di energia. Ciò che vogliamo qui sottolineare è la differenza fra una rappresentazione grafica nello spazio delle variabili di stato (per es. nel piano P, T) e quella nello spazio di una coppia coniugata (per es. nel piano di Clapeyron, P, V).

In certi casi le due rappresentazioni sono equivalenti, nel senso che, in entrambe, un punto del piano individua un ben preciso stato. Ciò equivale ad affermare che *anche* la coppia P, V può costituire l'insieme delle variabili di stato. Così, ad es. nel caso del "gas ideale" (cfr.

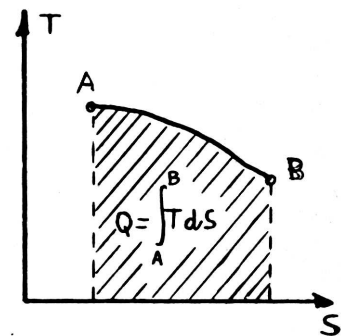


fig.14

par.4, 3.4), in cui la pressione ed il volume sono legati dalla relazione

$$P = \frac{RT}{V}$$

è chiaro come sia equivalente assegnare i valori delle variabili di stato P e T oppure quelli delle variabili coniugate P e V dalle quali immediatamente si risale a T . Tuttavia questo non è il caso generale. Il legame fra due variabili coniugate, come ad es. P e V , è espresso in generale da una relazione del tipo

$$PV = f(P, T)$$

dove f è una generica funzione dello stato del sistema *che non sempre risulta essere invertibile*, ossia risolvibile univocamente rispetto a T (si pensi, ad es. al comportamento anomalo dell'acqua citato al par.7 del cap.1).

In questa circostanza, mentre assegnare i valori di P e T fissa univocamente lo stato, non è la stessa cosa l'assegnare i valori di P e V (questa differenza verrà vista in maniera molto evidente quando si considereranno le transizioni di fase (cfr. cap.8). Si vedrà allora, fra l'altro, che ad un assegnato valore di p e di T corrispondono infiniti possibili valori per V , *tutti relativi allo stesso stato termodinamico*).

3.7 Grandezze che non sono funzioni di stato.

Alla fine del par.3 si è introdotto il concetto di “funzione di stato”, come una grandezza che dipende soltanto dalle variabili di stato, e la cui dipendenza può essere espressa analiticamente. Una maniera alternativa di vedere le cose, consiste nel fissare l'attenzione su una grandezza di interesse fisico, X , legata al sistema, e nel considerarne la variazione infinitesima δX che essa subisce quando il sistema compia una trasformazione infinitesima in cui cioè, almeno una delle variabili di stato varia di un infinitesimo.

Ovviamente una successione di tali trasformazioni infinitesime costituirà una trasformazione finita, descrivibile mediante un certo percorso ℓ nello spazio degli stati. In conseguenza la variazione finita ΔX della grandezza X si otterrà eseguendo un integrale lungo tale percorso:

$$\Delta X = \int_{\ell} \delta X \quad (3.5)$$

Ora, possono presentarsi due casi distinti:

1. La quantità ΔX dipende solo dagli stati iniziali e finali della trasformazione, indipendentemente dal percorso ℓ che si è seguito per passare dall'uno all'altro; in tal caso diremo che la X è una funzione di stato.

2. La quantità ΔX non dipende solo dagli stati iniziali e finali, ma anche dalla particolare trasformazione, ossia acquista diversi valori, a parità di stati iniziale e finale, al variare del percorso che si esegue per passare dall'uno all'altro. Diremo in tal caso che la grandezza X *non* è una funzione di stato.

Questi concetti verranno ulteriormente trattati in appendice. Ora ci limitiamo a fornire un esempio di grandezza non funzione di stato. A questo scopo consideriamo il lavoro che un sistema può compiere mediante le forze di pressione, la cui espressione differenziale sappiamo essere data da:

$$\delta L = p dV$$

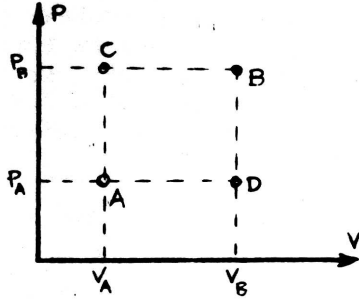


fig.15

Per le considerazioni che seguono, risulta molto utile una rappresentazione grafica nel piano di Clapeyron. Siano A e B (fig.15) gli stati iniziale e finale di una trasformazione. Già ricordando che il lavoro è graficamente rappresentato dall'aria sottesa alla curva rappresentativa della trasformazione si comprende come al variare di questa, pur restando fermi gli estremi, varierà il lavoro compiuto.

In particolare, consideriamo un primo percorso che porti da A a B lungo la strada ACB . Il percorso è cioè costituito da una prima trasformazione AC che ha luogo a volume costante e nel corso della quale la pressione passa dal valore iniziale P_A al valore finale P_B , seguita da una seconda trasformazione a pressione costante in cui il volume passa dal valore V_A al valore V_B . Avremo

$$L = \int_{ACB} p dV = \int_{AC} p dV + \int_{CB} p dV = \int_{CB} p dV$$

dato che $dV = 0$ ($V = \text{cost}$) lungo AC . Si ha perciò

$$L_{ACB} = \int_{CB} p dV = P_B \int_{CB} dV = P_B (V_B - V_A) \quad (3.6)$$

dato che $p = \text{cost.}$ lungo CB . (Si noti che, come detto prima, L è misurato dall'area del rettangolo di base $V_B - V_A$ ed altezza P_B). Analogamente, se avessimo scelto il percorso ADB , avremmo ottenuto

$$\begin{aligned} L_{ADB} &= \int_{ADB} p dV = \int_{AD} p dV + \int_{DB} p dV = \int_{AD} p dV = P_A \int_{AD} dV = \\ &= P_A (V_B - V_A) \end{aligned} \quad (3.7)$$

(cioè il lavoro è ora dato dall'area del rettangolo di base $V_B - V_A$ ed altezza P_A). Come si vede, poiché $P_A \neq P_B$ risulta

$$L_{ACB} \neq L_{ADB}$$

In particolare considerando la trasformazione *ciclica* $ACBDA$, avremmo per il lavoro totale (si faccia attenzione ai versi di percorrenza):

$$L = L_{ACB} - L_{ADB} = (P_B - P_A)(V_B - V_A) > 0 \quad (3.8)$$

Il lavoro compiuto lungo il ciclo risulta cioè misurato dall'area del ciclo stesso. Ovviamente, se si fosse avuto a che fare con una funzione di stato, dato che la variazione sarebbe dipesa solo da stato iniziale e finale, in una trasformazione ciclica, in cui tali due stati coincidono, la variazione totale sarebbe stata rigorosamente nulla. È questa una ulteriore maniera per definire le funzioni di stato: quelle, appunto, che non subiscono alcuna variazione in conseguenza di una qualunque trasformazione ciclica. La differenza fra grandezze funzioni di stato e non, è usualmente sottolineata dal simbolismo. In generale per indicare una variazione infinitesima si userà il simbolo δ se si tratta di una grandezza non funzione di stato, e si userà il simbolo d nel caso delle funzioni di stato.

Si scriverà così (come già fatto) δQ , δL .. dato che nè il calore scambiato, nè il lavoro sono funzioni di stato, mentre si scriverà, p.es. dU per la variazione della energia totale che è funzione di stato (cfr. cap.4). Si noti che anche la variazione di una grandezza non funzione di stato può essere espressa per mezzo di funzioni di stato. Ad esempio nella relazione

$$\delta L = p dV$$

il lavoro infinitesimo è espresso per mezzo di p e del differenziale esatto dV ⁴: ciò non toglie che la quantità infinitesima δL sia, complessivamente, un differenziale non esatto, *dato che p dipende, in genere, da altre variabili oltre che da V* .

Occorre infine notare che, una volta che si sia fissato una ben precisa trasformazione, rappresentabile graficamente come una linea nello spazio degli stati, la variazione di una grandezza, anche non funzione di stato, è univocamente determinata per ogni tratto della trasformazione: in altre parole, una volta fissato il tipo di trasformazione cade ogni distinzione fra grandezze che sono funzioni di stato e grandezze che non lo sono. Dal

⁴Qui e nel seguito con l'espressione "differenziale esatto" si intende la variazione infinitesima di una funzione di stato. Al contrario una quantità come δL costituisce un "differenziale non esatto".

punto di vista matematico, la ragione di ciò è molto semplice: Fissata una trasformazione, rappresentabile con una linea e scelta su tale linea una arbitraria origine, indichiamo con s l'ascissa curvilinea del generico punto (stato) appartenente alla prescelta linea (fig.16). Allora una qualunque

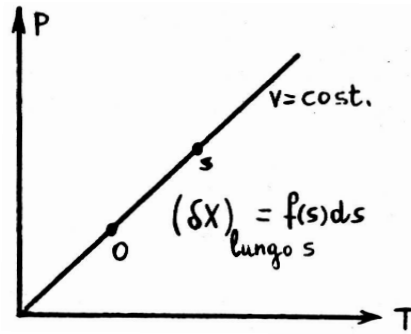


fig.16

grandezza fisica X inerente il sistema dipenderà solo da s , e la sua variazione potrà sempre porsi sotto la forma

$$dX = f(s)ds$$

che è sempre un differenziale esatto, dipendendo da una sola variabile.

Tuttavia, usualmente, si continua a mantenere la differenza dei simboli d e δ , per sottolineare che le variazioni che si considerano resterebbero inalterate anche se si cambiasse la trasformazione nel primo caso, ma non nel secondo.

3.8 Nomenclatura delle trasformazioni.

Si è soliti denominare in maniera speciale alcuni tipi di trasformazione che più spesso ricorrono in pratica. Noi ne riportiamo qui un breve elenco:

1. TRASFORMAZIONI ISOTERME ($T = \text{cost.}$, $dT = 0$).

Sono caratterizzate dall'essere la temperatura vincolata a restare costante nel corso della trasformazione.

2. TRASFORMAZIONI ISOCORE ($V = \text{cost.}$, $dV = 0$).

Caratterizzate dal vincolo di volume costante.

3. TRASFORMAZIONI ISOBARE ($P = \text{cost.}$, $dP = 0$).

Caratterizzate dal vincolo di pressione costante.

4. TRASFORMAZIONI ADIABATICHE ($\delta Q = 0$).

Caratterizzate dal vincolo che nessuno scambio di calore può avere luogo, fra sistema ed ambiente esterno, nel corso della trasformazione.

5. TRASFORMAZIONI ISOENTROPICHE ($S = cost, dS = 0$).

Caratterizzate dal vincolo di entropia costante.

Vedremo al cap.5 che le trasformazioni adiabatiche e le trasformazioni isoentropiche sono la stessa cosa, limitatamente al caso di trasformazioni reversibili.

C APPENDICE AL CAPITOLO 3

C.1 Il principio zero e la definizione analitica della temperatura.

Come visto al par.2, il principio zero¹ della termodinamica afferma:

Se due sistemi sono in equilibrio termico con un terzo, essi sono anche in equilibrio termico fra loro.

Nella presente appendice mostreremo come da questo principio è possibile derivare analiticamente e quindi definire rigorosamente la grandezza “temperatura”. Noi considereremo qui sistemi che possono scambiare energia con l'esterno solo sotto forma di calore o di lavoro delle forze di pressione. La generalizzazione a sistemi più complicati non presenta alcuna difficoltà concettuale. Supponiamo dunque di avere tre di tali sistemi, che indichiamo con A , B e C . Ciascuno di essi, in una descrizione per ora puramente meccanica, sarà caratterizzato dai valori di pressione e volume, $P_A, V_A; P_B, V_B; P_C, V_C$; rispettivamente.

Supponiamo ora che i sistemi A e C siano in equilibrio termico fra loro. Ciò significa che i quattro valori P_A, V_A, P_C e V_C che descrivono i due sistemi non possono essere tutti e quattro indipendenti (in caso contrario il concetto di equilibrio perderebbe di significato), ma dovranno essere legati da una relazione che, in maniera del tutto generale potremo porre sotto forma:

$$f_1(P_A, V_A, P_C, V_C) = 0 \quad (\text{C.1})$$

Analogamente, dall'ipotesi di esistenza dell'equilibrio fra B e C si ricava una seconda relazione generale :

$$f_2(P_B, V_B, P_C, V_C) = 0 \quad (\text{C.2})$$

¹La ragione di questo strano nome sta nel fatto che il riconoscimento di tale principio e della sua importanza, ebbe luogo dopo che i primi tre principi erano stati formulati. Cronologicamente quindi esso dovrebbe essere chiamato “quarto”. Si preferì la denominazione “zero” dato che esso, logicamente, precede tutti gli altri.

Ora il principio zero afferma che, in queste condizioni, anche i sistemi A e B devono essere in equilibrio fra loro. Dovrà cioè esistere una terza relazione del tipo:

$$f_3(P_A, V_A, P_B, V_B) = 0 \quad (\text{C.3})$$

la cui validità deve conseguire dalle altre due. Ora, le due relazioni [C.1](#) e [C.2](#) dipendono complessivamente da sei variabili. Ne potremo eliminare una, p.es. P_C , ricavandola dalla [C.1](#), che potremo risolvere rispetto a P_C :

$$P_C = \phi_1(P_A, V_A, V_C)$$

e ricavandola analogamente dalla [C.2](#):

$$P_C = \phi_2(P_B, V_B, V_C)$$

ossia, eguagliando, si ottiene

$$\phi_1(P_A, V_A, V_C) = \phi_2(P_B, V_B, V_C) \quad (\text{C.4})$$

Quest'ultima relazione esprime l'equilibrio termico contemporaneo di A con C e di B con C . Essa quindi, per il principio zero, deve anche descrivere l'equilibrio di A con B . Matematicamente ciò significa che la [C.4](#) e la [C.3](#) devono essere equivalenti. Tuttavia la [C.4](#) dipende ancora da cinque variabili, mentre la [C.3](#) dipende solo da quattro, e cioè *non dipende* da V_C . Allora la [C.3](#) dovrà essere scrivibile in modo tale che la dipendenza da V_C scompaia, ossia le funzioni ϕ dovranno essere del tipo:

$$\begin{aligned} \phi_1(P_A, V_A, V_C) &= \Psi_1(P_A, V_A) \cdot \gamma(V_C) + \eta(V_C) \\ \phi_2(P_B, V_B, V_C) &= \Psi_2(P_B, V_B) \cdot \gamma(V_C) + \eta(V_C) \end{aligned}$$

di modo che la [C.4](#) si ridurrebbe alla forma

$$\Psi_1(P_A, V_A) = \Psi_2(P_B, V_B) \quad (\text{C.5})$$

dipendente solo dalle stesse quattro variabili da cui dipende la [C.3](#). Si è così dimostrato che qualunque sistema è caratterizzato da una funzione Ψ delle *sue* variabili (meccaniche), e che l'equilibrio termico fra due sistemi è caratterizzato dall'eguaglianza di tali funzioni.

Generalizzando la [C.5](#) ad un numero n di sistemi tutti in mutuo equilibrio termico, avremo:

$$\Psi_1(P_1, V_1) = \Psi_2(P_2, V_2) = \dots = \Psi_n(P_n, V_n) \quad (\text{C.6})$$

Conveniamo di chiamare TEMPERATURA il valore comune di tali funzioni. Dunque, per definizione, la temperatura di un sistema è data da quella funzione caratteristica di ciascun sistema, la cui eguaglianza numerica caratterizza l'equilibrio termico fra sistemi.

Alla eguaglianza

$$\Psi(P,V) = T \quad (\text{C.7})$$

si dà il nome di “Equazione di stato” per il sistema. (Un esempio di equazione di stato è stato visto al par.4 eq. 3.4).

C.2 Il ruolo delle forme differenziali. Differenziali esatti.

Consideriamo un sistema termodinamico, di cui indichiamo con $x_1, x_2, \dots, x_n$ le variabili di stato, e sia $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ una generica funzione analitica (o, per lo meno, derivabile e con le derivate prime continue e finite dovunque) di tali argomenti. Ad una variazione infinitesima delle variabili di stato, $dx_1, dx_2, \dots, dx_n$ corrisponde una variazione della F che potrà scriversi come:

$$\delta F = f_1 dx_1 + f_2 dx_2 + \dots + f_n dx_n \quad (\text{C.8})$$

dove, ovviamente

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\partial F}{\partial x_i} \quad (\text{C.9})$$

Le C.9 dicono che la variazione δF è il differenziale della funzione F :

$$\delta F = dF \quad (\text{C.10})$$

Se ora si considera una variazione finita l da uno stato $A(x_{1,A}, \dots, x_{n,A})$ ad uno stato $B(x_{1,B}, \dots, x_{n,B})$, si avrà, *indipendentemente* dal percorso seguito:

$$\Delta F = \int_l \delta F = \int_A^B dF = F(x_{1,B}, \dots, x_{n,B}) - F(x_{1,A}, \dots, x_{n,A}) \quad (\text{C.11})$$

Analogamente, per una trasformazione ciclica:

$$\Delta F = \oint \delta F = \int_A^A dF = 0 \quad (\text{C.12})$$

Diremo allora che la F è una funzione di stato.

Consideriamo ora una forma infinitesima del tipo:

$$\delta\phi = \varphi_1(x_1, \dots, x_n)dx_1 + \varphi_2(x_1, \dots, x_n)dx_2 + \dots + \varphi_n(x_1, \dots, x_n)dx_n \quad (\text{C.13})$$

dove le $\varphi_1 \dots \varphi_n$ sono funzioni generiche delle variabili di stato. Si noti la differenza fra C.13 e C.8. In quest'ultima le f_i sono le derivate parziali di un'unica funzione F , mentre la C.13 le φ_i sono funzioni del tutto generali. Perché le conclusioni tratte a proposito della F possano applicarsi anche alla ϕ , dovrebbe esistere una funzione G delle variabili di stato, tale che le φ_i siano le sue derivate parziali. In tal caso risulterebbe, ovviamente:

$$\left. \begin{aligned} \delta\phi &= dG \\ \Delta\phi &= \int_l \delta\phi = \int dG = G(B) - G(A) \\ \oint \delta\phi &= \int_A^A dG = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{C.14})$$

(Si noti che le C.14 *non implicano* $\phi = G$. In particolare ϕ e G possono differire per una costante additiva arbitraria).

Le C.14 ammontano ad affermare che la quantità infinitesima $\delta\phi$ è un infinitesimo *differenziale, o, come spesso si usa dire, che $\delta\phi$ è un differenziale esatto.*

Perché una forma del tipo C.13 sia un differenziale esatto, deve soddisfare certi requisiti. Esiste, in particolare un criterio, basato sul teorema di Schwartz che afferma l'identità delle derivate seconde miste:

$$\frac{\partial G(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial G(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j \partial x_i} \quad (\text{C.15})$$

Se ora le φ_i sono le derivate prime di una certa funzione G , le C.15 implicano che deve essere:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \varphi_j}{\partial x_i} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{C.16})$$

Le condizioni C.16 sono necessarie e sufficienti per affermare che la forma C.13 è un differenziale esatto. Esso sono suscettibili di un'utile interpretazione vettoriale. Supponiamo per adesso che $n = 3$, si abbia cioè a che fare con una forma differenziale a 3 variabili. In tal caso lo spazio degli stati è un'usuale spazio tridimensionale. Chiamando con x, y, z le tre variabili, una forma differenziale sarà del tipo:

$$\delta\phi = \varphi_1(x, y, z)dx + \varphi_2(x, y, z)dy + \varphi_3(x, y, z)dz \quad (\text{C.17})$$

e le condizioni C.16 si potranno scrivere:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial y} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} = 0 ; \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} - \frac{\partial \varphi_3}{\partial x} = 0 ; \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} - \frac{\partial \varphi_3}{\partial y} = 0 \quad (\text{C.18})$$

se ora si interpretano φ_1 , φ_2 e φ_3 come le componenti di un vettore $\vec{\varphi}$, le condizioni C.18 equivalgono alla unica affermazione:

$$\text{rot } \vec{\varphi} = 0 \quad (\text{C.19})$$

Tale interpretazione si estende al caso generico $n > 3$, considerando le φ_I della forma C.13 come componenti di un vettore in uno spazio n /dimensionale, quando, come usuale, si definisca, il rotore come il vettore avente per componenti le quantità

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \varphi_j}{\partial x_i} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

(Si ricordi che la C.19 è stata incontrata in dinamica, come condizione, per un campo di forze, di essere conservativo, e quindi per l'esistenza di un campo di forze, di essere conservativo, e quindi per l'esistenza di una funzione del posto (potenziale) le cui variazioni eguagliassero il lavoro compiuto dalla forza. Anche in quel caso l'argomento matematico è, infatti, identico).

Vedremo nel seguito che alcune grandezze, importanti dal punto di vista pratico, sono tali che le loro variazioni, per trasformazioni infinitesime, non sono differenziali esatti. In tale categoria rientrano il lavoro (che abbiamo già trattato al par.7) e il calore. Per trattare grandezze di questo tipo non basta conoscere di una trasformazione gli stati iniziale e finale, ma occorre conoscere passo per passo la intera trasformazione, e calcolare la variazione della grandezza con un *integrale di linea* fatto lungo la trasformazione effettivamente subita dal sistema. Esse cioè non sono funzioni di stato. Può quindi essere molto utile lo stabilire a priori, per alcuni speciali tipi di trasformazione (p.es. per quelle elencate al par.8) delle funzioni di stato, tali che le loro variazioni coincidano - limitatamente ad un assegnato tipo di trasformazione - a quelle delle grandezze non funzione di stato.

Ciò che fin da ora vogliamo rimarcare è quanto segue :

1. Le variazioni di una funzione di stato (differenziale esatto) dipendono solo dagli stati iniziali e finali, e non dal percorso;
2. Le variazioni di una grandezza non funzione di stato, dipendono anche dal particolare percorso seguito;

3. Assegnato un tipo di percorso può trovarsi una funzione di stato le cui variazioni coincidono con quelle della grandezza non funzione di stato.
4. Se si scambia tipo di percorso, fermi restando gli estremi, la variazione della funzione di stato non cambia, mentre cambia quella della grandezza non funzione di stato: quest'ultima, di conseguenza, non coincide più con la prima.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 3

1. Si può consultare, per un'ampia discussione sulla nomenclatura e sul simbolismo: E.A.Guggenheim - Termodinamica. Ed.Scientifiche Einaudi.
2. Per una discussione sulle definizioni ed essenzialmente sul principio zero, oltre al precedente, possono vedersi: M.Born - Filosofia naturale della causalità e del caso, Ed.Boringhieri. A.B.Pippard - Classical Thermodynamics. Cambridge University Press.
3. Il testo di A.B.Pippard contiene pure una discussione sul ruolo dei differenziali esatti, nel contesto del 2° principio.

4 IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

4.1 Pareti adiabatiche e trasformazioni adiabatiche.

In generale si intende per “parete” una separazione fisica, concreta, fra un sistema termodinamico, oggetto del nostro studio, e il mondo esterno. La scelta del tipo di parete, peraltro, ha una importanza notevole in quanto una parete non solo ha, come detto prima, lo scopo di delimitare il sistema, ma costituisce anche la realizzazione di uno o più tipi di vincoli che limitano le possibili trasformazioni che il sistema può subire. Tanto per fare un esempio, l’uso di pareti rigide e fisse, vincola il volume del sistema a restare costante. Qualunque trasformazione subisca il sistema, sarà sempre una trasformazione isocora: la pressione esercitata dall’ambiente esterno sul sistema potrà variare a piacere, ma tali variazioni non possono essere trasmesse al sistema; le pareti rigide lo isolano, per così dire, rispetto a tali variazioni.

Analogamente si potranno usare pareti costituite da speciali materiali a-magnetici, che isoleranno il sistema rispetto ad ogni variazione esterna di campi magnetici. Altri tipi di pareti potranno isolare il sistema rispetto a variazioni di campi elettrici, e così via. Pareti di fondamentale importanza nello studio della termodinamica sono le cosiddette “pareti adiabatiche”. Una parete adiabatica è tale che, se un sistema rinchiuso in pareti di questo tipo, il suo stato non è alterato da alcuna variazione termica che abbia luogo nell’ambiente esterno. In altre parole le pareti adiabatiche isolano il sistema rispetto alle variazioni esterne di temperatura. In termini più rigorosi possiamo affermare che:

“Se un sistema è rinchiuso in pareti adiabatiche il suo stato è completamente indipendente dalla temperatura esterna”.

La notevole importanza che hanno le pareti adiabatiche non consiste soltanto nell’uso concettuale che se ne fa per potere definire rigorosamente il concetto di CALORE e per potere contemporaneamente stabilire il pri-

mo principio, ma anche nel fatto che, in pratica, è effettivamente possibile realizzare tali pareti con un notevole grado di approssimazione. Esempi di recipienti adiabatici sono offerti dagli usuali thermos, in cui è possibile mantenere a lungo condizioni di temperatura completamente diverse da quelle ambiente. Thermos molto perfezionati sono i cosiddetti vasi di Dewar, in cui, con opportuni accorgimenti, è addirittura possibile mantenere dell'elio liquido, alla temperatura di soli $4,7\text{ K}$. Recipienti adiabatici sono altresì i vasi calorimetrici di cui abbiamo fatto cenno al paragrafo 5 del cap.1.

Allorché un sistema è rinchiuso in un recipiente adiabatico, qualunque trasformazione compia il sistema, per definizione sarà una TRASFORMAZIONE ADIABATICA. Vogliamo qui rilevare che, sebbene nei capitoli precedenti si sia fatto uso della nozione di Calore, e di questa si sia data una definizione empirica al par.4 cap.1, nel contesto di una formulazione rigorosa dei principi della termodinamica, noi non supporremo dato questo concetto. Ciò che attualmente riteniamo stabilito è solo quanto segue:

1. Concetto di temperatura, conforme al principio zero; fondato sul concetto di equilibrio termico.
2. Concetto di parete adiabatica, fondato sul primo e sul concetto di stato di equilibrio di un sistema.

4.2 Energia Interna, Calore, 1° Principio.

Consideriamo un sistema termodinamico rinchiuso in un recipiente adiabatico, e supponiamo, per semplicità, che esso possa scambiare energia con l'esterno solo per mezzo del lavoro delle forze di pressione. Per fissare le idee si potrà pensare ad un fluido contenuto in un cilindro a pareti adiabatiche, in cui possa scorrere un pistone, anch'esso adiabatico. Si è visto al par.7 cap.3 che il lavoro non è, in generale, una funzione di stato, ossia il lavoro eseguito dal (o sul) sistema non dipende solo dagli stati iniziale e finale, ma anche dal particolare percorso (trasformazione) seguita.

L'esperienza mostra tuttavia che, nel caso che qui si sta considerando, ossia nel caso di trasformazioni adiabatiche, il lavoro si comporta come una funzione di stato. Se il sistema passa da uno stato iniziale A ad uno stato finale B , il lavoro L_{AB} sarà sempre lo stesso indipendentemente dalla trasformazione (p.es. dalla sua maggiore o minore rapidità).

Questo risultato è ancor più generale. Se supponiamo che il nostro sistema possa scambiare energia con l'esterno anche mediante il lavoro di altre forze (p.es. elettriche, o magnetiche, etc.) in ogni caso L_{AB} sarà

sempre il medesimo (a parità di stati iniziale e finale), indipendentemente dal tipo di forza che esegue il lavoro.

Possiamo quindi affermare che deve esistere una funzione di stato cui si dà il nome di ENERGIA INTERNA U , e tale che:

$$\underbrace{L_{AB}}_{(adiabatico)} = U(A) - U(B)^1 \quad (4.1)$$

Se ora rimuoviamo, anche parzialmente, l'adiabaticità del recipiente che contiene il nostro sistema, ci accorgiamo che ciò non è più vero: in condizioni non adiabatiche il lavoro non si comporta più come una funzione di stato: non solo esso risulterà diverso dal corrispondente lavoro adiabatico, ma dipenderà dal particolare tipo di trasformazione subita dal sistema, oltre che dagli stati iniziale e finale.

Si definisce CALORE SCAMBIATO, Q , la differenza fra il generico lavoro e il corrispondente lavoro adiabatico

$$Q_{AB} = L_{AB} - \underbrace{L_{AB}}_{(adiabatico)} \quad (4.2)$$

Se si fa uso della 4.1, che definisce l'energia interna, potrà anche scriversi:

$$Q_{AB} = L_{AB} - (U(A) - U(B)) = L_{AB} + (U(B) - U(A)) \quad (4.3)$$

Infine se ci si riferisce a trasformazioni infinitesime (e quindi a quantità infinitesime δQ di calore scambiato, δL di lavoro eseguito e dU di variazione di energia interna) si avrà la relazione

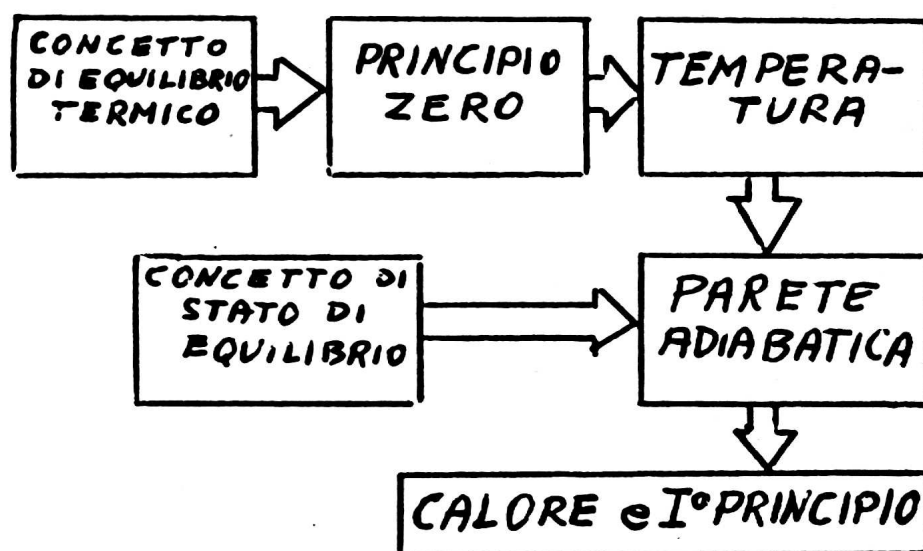
$$\boxed{\delta Q = dU + \delta L} \quad (4.4)$$

La 4.4 (o la 4.3, in forma finita) costituiscono il 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA e, contemporaneamente (cfr. 4.2) la definizione rigorosa di CALORE. Si noti, nella 4.4 l'uso dei simboli diversi δ e d per indicare quantità infinitesime: il simbolo δ è riservato agli infinitesimi che *non sono* differenziali esatti, mentre per questi ultimi si userà il simbolo d . Conviene, a questo punto, riepilogare il percorso logico seguito, a prescindere dalle definizioni date al cap.1:

Da un punto di vista più empirico, si potrebbe assumere come acquisito il concetto di calore (conformemente al par.4 cap.1). In questo caso il primo principio andrebbe scritto nella forma equivalente

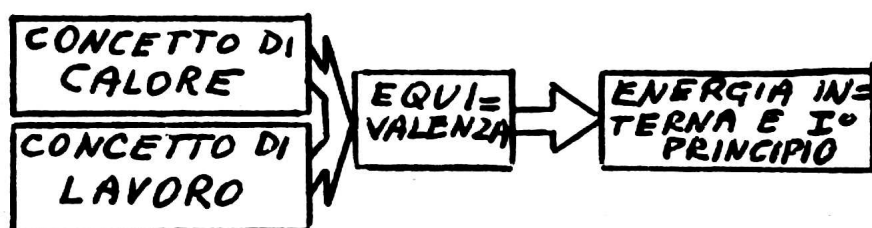
$$dU = \delta Q - \delta L \quad (4.5)$$

¹Lo scrivere la 4.1 anziché $L_{AB} = U(B) - U(A)$ deriva dalla “convenzione egoistica del segno” per il lavoro (cfr. par.4 cap.2).



con il seguente significato: “Il Calore che un sistema scambia con l'esterno, ed il lavoro che compie, presi singolarmente non sono funzioni di stato. La loro differenza, tuttavia, è indipendente dalla particolare trasformazione, ma dipende solo dagli stati iniziale e finale e corrisponde quindi alla variazione di una funzione di stato cui si dà il nome di energia interna”.

Da un punto di vista logico si avrebbe cioè il seguente schema:



In questo schema non si fa ricorso al concetto di parete adiabatica (eventualmente questa può essere definita “a posteriori” come caratterizzata dal non permettere scambi di calore), d'altra parte si deve dare per scontato il concetto empirico e non rigoroso di calore. In aggiunta, in tale schema occorrerà sottolineare l'equivalenza fra calore e lavoro (nel senso dell'appendice B.1 del cap.2) come ulteriore dato sperimentale. Viceversa, nello schema precedente (eq. 4.2) tale equivalenza è automaticamente assicurata dalla definizione stessa di calore.

4.3 Le diverse forme di energia. Esempi di applicazioni.

Quanto detto nel par. precedente può così riassumersi:

“Perché un sistema passi da uno stato di equilibrio termodinamico ad un altro, occorre un ben preciso ammontare di energia $\Delta\varepsilon$ che dipende solo da tali due stati estremi.”

In generale, quando più specie di energia possono essere scambiate dal sistema, $\Delta\varepsilon$ si ripartisce fra tali specie in una maniera che dipende non solo dagli stati estremi, ma anche dal tipo e modalità della trasformazione. Ciascuna specie di energia, dunque, non costituisce, da sola, una funzione di stato: è la loro somma, invece che è tale. È questo il contenuto essenziale del 1° principio. Si comprende quindi come tale principio costituisca, in pratica, la più generale espressione del principio di conservazione dell'energia (Helmoltz, 1847). In questo contesto la 4.5 va generalizzata, scrivendo:

$$dU = \delta Q - pdV + \vec{E}d\vec{P} + \vec{H}d\vec{M} + \dots + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (4.6)$$

dove, accanto agli scambi energetici collegati al lavoro delle forze di pressione ($-pdV$), si sono scritte le variazioni di energia connesse a lavoro elettrico, magnetico, chimico, etc. Nella 4.6 l'ultima sommatoria è scritta per tenere conto degli scambi energetici con lo svolgersi di (eventuali) reazioni chimiche. Ivi l'indice i indica la specie chimica ed N rappresenta il numero di specie chimiche esistenti, ciascuna essendo presente con un numero n_i di moli. La grandezza (intensiva) μ_i prende il nome di *potenziale chimico* della i /esima specie. Il suo significato appare chiaro dalla 4.6 stessa. La struttura della 4.6 è semplice: essa esprime semplicemente la variazione di energia come somma di tanti contributi, ciascuno dovuto al “lavoro” di una particolare “forza generalizzata” in conseguenza di uno “spostamento generalizzato”. Le grandezze che qui giocano il ruolo di “forze” sono le grandezze INTENSIVE, mentre gli “spostamenti generalizzati” sono forniti dalle variazioni delle corrispondenti variabili estensive. Ad ogni tipo possibile di scambio energetico risulta quindi associata una coppia di variabili (coniugate), come anticipato al par.3 del cap.3. Ivi, peraltro, si è già rilevato come ciascuna coppia sia legata da una particolare relazione, in cui generalmente potranno intervenire anche tutte le altre variabili, che costituisce una EQUAZIONE DI STATO (cfr. eq.3.1 e 3.2).

L'interpretazione della 4.6, in questa forma generalizzata può così essere enunciata: (cfr. 4.5 e relativo commento): Allorché un sistema può scambiare energia con l'esterno sotto varie forme, gli scambi relativi a ciascuna forma, presi singolarmente, non sono differenziali esatti, ossia il loro ammontare dipende dalla particolare trasformazione. Tuttavia la loro somma

è un differenziale esatto, ossia la variazione totale di energia è una funzione di stato². In altre parole, la variazione di energia totale subita da un sistema nel passare da uno stato ad un altro, è una funzione di stato che dipende solo da questi due stati estremi. La maniera però con cui tale variazione si ripartisce secondo i vari possibili scambi energetici, dipende dalla particolare trasformazione, oltre che dagli stati iniziali e finali. Nel seguito di questo paragrafo mostreremo alcune semplici applicazioni del primo principio.

4.4 Calori specifici.

Come visto nel cap.1, il calore specifico è definito come la quantità di calore necessaria ad elevare di un grado la temperatura dell'unità di massa della sostanza considerata. Molto usato è altresì il CALORE MOLARE, definito come la capacità termica di una grammomolecola (calore specifico $\times$ peso molecolare). Il calore molare si indica, usualmente, con la lettera C maiuscola. Per definizione quindi

$$C = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad (4.7)$$

dove n è il numero di moli della sostanza. Come si è già detto, in generale il calore scambiato da un sistema non è una funzione di stato, δQ , cioè, non è un differenziale esatto. Esso dipenderà dalla particolare trasformazione che il sistema sta seguendo. Di conseguenza non esiste un solo calore specifico (o molare), ma infiniti: tante quante sono le possibili trasformazioni nel corso delle quali il sistema scambia calore con l'esterno. Si consideri un sistema che possa scambiare con l'esterno (oltre che il calore) energia solo attraverso il lavoro delle forze di pressione, per il quale il 1° principio assumerà la forma semplice:

$$dU = \delta Q - pdV \quad (4.8)$$

Poiché per il nostro sistema due soli possibili tipi di scambi energetici sono consentiti, esso sarà descritto mediante due variabili di stato, scelte fra le coppie coniugate T, S e p, V . Scegliendo come variabili T e V , poiché U è funzione di stato sarà

$$U = U(T, V) \quad (4.9)$$

²Il segno negativo attribuito al lavoro delle forze di pressione dipende da una pura convenzione (cfr. par.2 cap.4).

e

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.10)$$

dove, secondo la normale notazione del calcolo differenziale, l'indice in basso a destra delle derivate parziali indica la variabile che si considera costante nell'operazione di derivazione. Consideriamo ora trasformazioni isocore, che avvengono cioè a volume costante, ($dV = 0$) e quindi senza compimento di lavoro. Il corrispondente calore specifico prende il nome di “Calore specifico a Volume Costante” e si indica con c_V (o C_V se ci si riferisce a una mole di sostanza). Supposto che il nostro sistema contenga appunto una mole di sostanza, dalla 4.8 e 4.10 si vede subito che

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (4.11)$$

Dunque il calore specifico molare a volume costante è pari alla derivata parziale dell'energia interna (di una mole di sostanza), fatta rispetto alla temperatura.

Consideriamo, adesso, trasformazioni a pressione costante. Il corrispondente calore specifico prende il nome di “calore specifico a Pressione Costante” e si indica con c_p (o C_p , nel caso di calore molare). Il nostro scopo è valutare C_p e confrontarlo con C_V . Per fare ciò converrà considerare p e T come variabili indipendenti, e V come variabile dipendente da esse (attraverso la equazione di stato): $V = V(p, T)$. Con l'uso di tale formalismo si dovrà allora scrivere

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.12)$$

la quale mostra, fra l'altro, che se si vuole mantenere costante la pressione ($dp = 0$) occorrerà far variare il volume V al variare della temperatura T :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (\text{con } p = \text{cost.}) \quad (4.13)$$

Allora, per trasformazioni a pressione costante la 4.10 diventerà:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (4.14)$$

e analogamente:

$$(\delta Q)_{p=\text{cost}} = (dU + pdV)_{p=\text{cost}} = \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T + p \right] \right\} dT \quad (4.15)$$

di conseguenza si avrà:

$$C_P = \frac{(\delta Q)_{p=cost}}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (4.16)$$

o anche, ricordando la 4.11:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (4.17)$$

Si noti che nelle 4.14 e seguenti, pur avendo scelto come variabili indipendenti p e T figurano espressioni in cui compare esplicitamente la variabile V , come ad esempio in $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ o anche in $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$.

Il lettore non si faccia ingannare da questa apparenza: termini del tipo indicato sono, in ogni caso, funzioni espresse in generale per mezzo delle variabili di stato p, V, T in cui, a scelta, una qualunque di esse può essere eliminata per mezzo della equazione di stato. In altre parole, nel nostro caso, il simbolo V va sempre letto come $V(p, T)$. Vedremo in seguito (cap.6, par.6) come la 4.17 possa essere espressa per mezzo dei coefficienti caratteristici del fluido in esame (p.es. compressibilità, coefficienti di dilatazione etc). Fin da ora possiamo però dire che in ogni caso risulta

$$C_p > C_V$$

La ragione di questo fatto è semplice: se si fornisce energia sotto forma di calore mantenendo costante il volume, tutto il calore fornito serve, per così dire, ad elevare la temperatura del fluido. Viceversa mantenere costante la pressione implica variazioni di volume e quindi compimento di lavoro. In tal caso una parte del calore fornito dovrà essere utilizzato per compiere tale lavoro; di conseguenza uno stesso aumento di temperatura richiederà la fornitura di una maggiore quantità di calore, rispetto al caso in cui nessun lavoro veniva compiuto. Vogliamo concludere questo argomento, specificandolo al caso particolare di un gas perfetto (cfr. la fine del par.6, cap.3, ed il cap.7), la cui equazione di stato, scritta per una mole è

$$pV - RT = 0$$

Come vedremo nel successivo paragrafo 4.5, per un tale sistema l'energia interna dipende solo dalla temperatura, per cui $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ e la 4.17 si riduce a

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot p \quad (4.18)$$

Dall'equazione di stato si ha:

$$V = \frac{RT}{p}$$

per cui

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

e quindi

$$C_p - C_V = R \quad (4.19)$$

4.5 Determinazione della funzione di stato "Energia interna".

Consideriamo, al solito, per semplicità un fluido che possa scambiare con l'esterno energia solo come calore e come lavoro delle forze di pressione. Un tale fluido sarà allora soggetto ad una sola equazione di stato del tipo (cfr. par.3 cap.3):

$$f(p, V, T) = 0 \quad (4.20)$$

che collega le variabili coniugate p, V , connesse con lo scambio energetico, fra loro e con la temperatura. Sappiamo che in tal caso due variabili di stato sono sufficienti a descrivere il sistema, e noi supporremo che la coppia p, V possa essere scelta a tale scopo, di modo che rappresenteremo gli stati del sistema nel piano di Clapeyron p, V (cfr. la fine del par.6, cap.3).

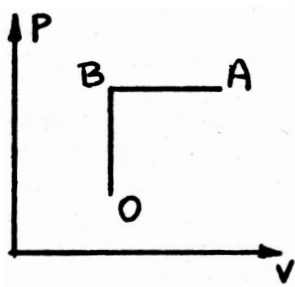


fig.1

Vedremo che in questo caso, la conoscenza dei calori specifici principali C_p e C_V è sufficiente per determinare la funzione $U(p, V)$, quando ne sia noto il valore $U(p_0, V_0)$ in un particolare stato scelto come iniziale³. Considerato perciò un generico stato A del sistema, pensiamo ad una trasformazione che colleghi 0 ad A . Poiché U è funzione di stato, il risultato sarà indipendente dalla particolare trasformazione scelta. In particolare potremo scegliere l'isocora OB e l'isobara BA . Lungo la prima si ha:

$$\begin{cases} Q &= \int_0^B C_V dT \\ L &= 0 \end{cases} \quad (4.21)$$

³Si noti che la U , come qualunque altra funzione definita attraverso le sue *variazioni*, è determinabile sempre a meno di una costante additiva arbitraria $U(p_0, V_0)$.

Lungo la trasformazione BA si avrà invece:

$$Q = \int_B^A C_p dT \quad \text{e} \quad L = \int_B^A p dV = P_A(V_A - V_0) \quad (4.22)$$

Ricordando l'espressione del primo principio (cfr. 4.8) avremo

$$U_A - U_0 = \int_0^B C_V dT + \int_B^A C_p dT - P_A(V_A - V_0) \quad (4.23)$$

Si noti che, in generale C_p e C_V sono funzioni dello stato del sistema, ossia dipendono dai valori di p, V, T . Se, in particolare essi fossero costanti, gli integrali contenuti in 4.23 si semplificherebbero e si avrebbe:

$$U_A - U_0 = C_V(T_B - T_0) + C_p(T_A - T_B) - P_A(V_A - V_0) \quad (4.24)$$

Ovviamente in questa ultima relazione la variabile T va eliminata per mezzo della equazione di stato, in modo che si otterrà una espressione dell'energia interna espressa in funzione dei soli parametri prescelti p e V .

Supponendo che l'equazione di stato sia del tipo: (cfr. la fine del par.6 cap.3)

$$pV = RT$$

ossia che il nostro fluido sia un "gas perfetto" (cfr. cap.7), si otterrebbe

$$T_B = \frac{P_B V_B}{R} = \frac{P_A V_0}{R} \quad ; \quad T_0 = \frac{P_0 V_0}{R} \quad ; \quad T_A = \frac{P_A V_A}{R}$$

Si sa inoltre che, in questo caso (cfr. 4.19) $C_p - C_V = R$. Sostituendo e semplificando si otterrebbe per U l'espressione:

$$U_A = U_0 + \frac{C_V}{R}(P_A V_A - P_0 V_0)$$

Se si ricorda la equazione di stato si ottiene anche la forma:

$$U_A = U_0 + C_V(T_A - T_0) \quad (4.25)$$

che mostra come in questo caso U dipenda *solo* dalla temperatura.

4.6 Equazione di una politropica per un gas perfetto.

Abbiamo già avuto occasione di accennare ad un particolare sistema termodinamico ideale, detto "gas perfetto" al cui comportamento si approssimano i gas reali in condizioni di grande rarefazione. Un tale sistema è caratterizzato dalla equazione di stato (scritta per una mole):

$$pV - RT = 0 \quad (4.26)$$

4.6. EQUAZIONE DI UNA POLITROPICA PER UN GAS PERFETTO. 113

Inoltre per un tale sistema l'energia interna dipende solo dalla temperatura e si ha (cfr. eq. 4.25)

$$dU = C_V dT \quad (4.27)$$

Ci proponiamo ora di determinare quale è l'equazione che, nel piano p, V , descrive le trasformazioni di un sistema di questo tipo caratterizzate da un calore specifico (molare) assegnato e costante K .

Scriviamo il primo principio sotto la forma

$$\delta Q = dU + \delta L$$

per ipotesi sarà

$$\delta Q = K dT$$

e inoltre sappiamo che $\delta L = p dV$. Usando anche la 4.25 avremo

$$K dT = C_V dT + p dV$$

ossia

$$(K - C_V) dT = p dV \quad (4.28)$$

La 4.28 contiene le tre variabili di stato P, V, T . Una di esse però può essere eliminata per mezzo della equazione di stato 4.20. Poiché noi vogliamo ottenere l'equazione della trasformazione nel piano p, V , elimineremo la T . Dalla 4.26 otteniamo

$$T = \frac{1}{R} p V$$

$$dT = \frac{P}{R} dV + \frac{V}{R} dp$$

Sostituendo nella 4.28 e riordinando si ottiene

$$\frac{dp}{p} = -\eta \frac{dV}{V} \quad (4.29)$$

dove si è posto per brevità

$$\eta = \frac{K - C_P}{K - C_V} \quad (4.30)$$

e si è tenuto conto del fatto che, nel nostro caso $C_p - C_V = R$ (cfr. 4.19). La 4.29 è l'equazione differenziale che, integrata, fornirà p come funzione di V , e tale funzione $p(V)$ è proprio quella che descrive, nel piano p, V le trasformazioni caratterizzate da un valore assegnato e costante K del calore specifico. Tali trasformazioni prendono appunto il nome di *politropiche*.

L'integrazione della 4.29 è immediata, e fornisce :

$$\log \frac{P}{P_0} = -\eta \log \frac{V}{V_0}$$

o anche

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\eta} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\eta}$$

ossia :

$$pV^{\eta} = p_0V_0^{\eta} = \text{cost.} \quad (4.31)$$

che è l'equazione della curva (nel piano p, V) rappresentante la trasformazione caratterizzata dal fissato valore, costante, del calore specifico. Nella 4.31, P_0 e V individuano un (generico) stato iniziale da cui parte la trasformazione.

Esaminiamo in particolare alcuni casi:

i) $K = 0$

Questo particolare valore del calore specifico caratterizza le trasformazioni ADIABATICHE, che avvengono cioè, senza scambio di calore. In tal caso la 4.30 fornisce

$$\eta = \frac{C_p}{C_V}$$

e la 4.31 diventa

$$pV^{C_p/C_V} = \text{cost.} \quad (4.32)$$

che è, appunto l'equazione delle adiabatiche per un gas perfetto.

ii) $K = \infty$

Questo valore per il calore specifico caratterizza formalmente i processi ISOTERMI (il sistema scambia calore con l'esterno, ma la sua temperatura non varia).

Dalla 4.30 si ottiene in tal caso:

$$\lim_{K \rightarrow \infty} \frac{K - C_p}{K - C_V} = 1$$

e la 4.31 diventa

$$pV = \text{cost.} \quad (4.33)$$

che è l'equazione delle isoterme per un gas perfetto.

iii) Nel caso in cui $K = C_V$ oppure $K = C_p$, si può facilmente vedere che la 4.31 si riduce rispettivamente alle equazioni $V = \text{cost}$ e $p = \text{cost}$, come deve essere. Nella figura 2 è mostrato l'andamento di η in funzione di K (cfr. 4.30). Si noti che, per definizione, deve sempre essere $K > 0$. Dal grafico (o, equivalentemente dalla eq.4.30) Si vede che per

$$K < C_V \quad \text{e} \quad K > C_p$$

risulta

$$\eta > 0$$

e pertanto la 4.31 descrive curve nel piano p, V , con inclinazione negativa (cfr. fig.3) viceversa Per $C_V < K < C_p$ si avrà $\eta < 0$, e la 4.31 descriverà curve con Inclinazione positiva. In particolare per la 4.31 diviene l'equazione di un fascio di rette uscenti dalla origine.

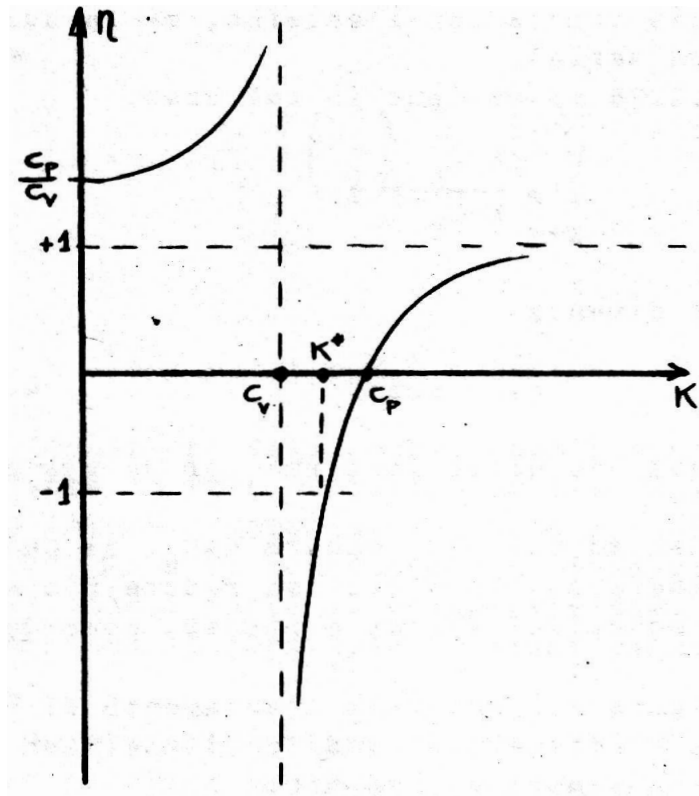


fig.2

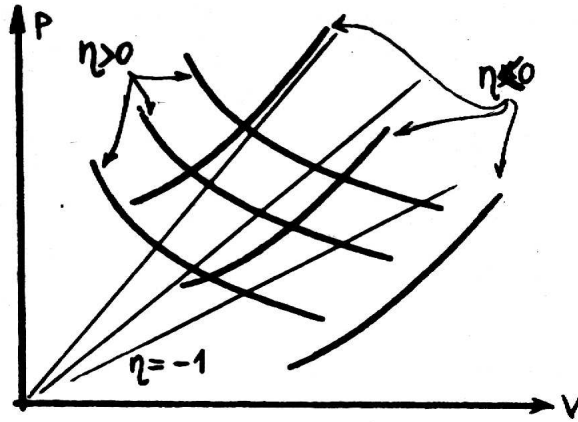


fig.3

4.7 Equazione di una politropica in generale.

Passiamo ora al caso generale, abbandonando cioè l'idea di aver a che fare con un gas perfetto facendo sempre riferimento ad un sistema descrivibile per mezzo delle sole variabili p, V (cfr. par. 4.5). Sappiamo che i calori specifici principali C_p e C_V sono associati rispettivamente alle trasformazioni a pressione costante, che nel piano di Clapeyron sono descritte dalle equazioni

$$p = \text{cost} \quad (4.34)$$

ed a quelle a volume costante, descritte dalle equazioni

$$V = \text{cost} \quad (4.35)$$

Come più volte ripetuto, al variare del tipo di trasformazione varia il calore specifico esibito dal sistema. Ci proponiamo di calcolare l'equazione (nel piano p, V) delle trasformazioni corrispondenti ad un valore assegnato e costante K del calore specifico (molare), supponendo di conoscere sia l'equazione di stato $f(p, V, T) = 0$ del sistema, sia i suoi calori specifici principali $C_p = C_p(T, p, V)$ e $C_V = C_V(T, p, V)$. Usando per dU l'espressione 4.10 potremo scrivere:

$$\begin{aligned} \delta Q = dU + pdV &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = \\ &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \end{aligned}$$

o anche, ricordando la 4.13:

$$\delta Q = C_V dT + \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dT$$

Il calore specifico si otterrà facendo il rapporto fra lo scambio infinitesimo di calore δQ e la variazione di temperatura dT :

$$K = C_V + \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \frac{dV}{dT} \quad (4.36)$$

dove il rapporto dV/dT andrà calcolato tenendo conto *sia dell'equazione di stato* sia della circostanza che ci si muove lungo una *ben precisa trasformazione* (per ora incognita).

Considerando l'equazione di stato

$$f(p, V, T) = 0$$

eseguendone il differenziale totale si ottiene:

$$\frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial V} dV + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0 \quad (4.37)$$

La specificazione della particolare trasformazione è data mediante l'equazione (*per ora incognita*):

$$p = p(V)$$

che la rappresenta nel piano di Clapeyron.

Da questa risulta:

$$dp = \frac{dp}{dV} dV$$

che sostituita nella 4.37 fornisce

$$\left(\frac{\partial f}{\partial p} \frac{dp}{dV} + \frac{\partial f}{\partial V} \right) dV + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0$$

ossia

$$\frac{dV}{dT} = - \frac{\partial f / \partial T}{(\partial f / \partial p) (dp/dV) + (\partial f / \partial V)}$$

la quale rappresenta l'espressione di dV/dT che va sostituita nella 4.36:

$$K = C_V - \frac{C_p - C_V}{(\partial V / \partial T)_p} \frac{\partial f / \partial T}{(\partial f / \partial p) (dp/dV) + (\partial f / \partial V)} \quad (4.38)$$

Nella 4.38 C_p e C_V sono funzioni note. Poiché è nota l'equazione di stato, anche

$$\frac{\partial f}{\partial T}, \quad \frac{\partial f}{\partial p} \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial V}$$

sono funzioni note, e lo stesso vale per la

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

In particolare, usando il noto teorema (del Dini) sulle funzioni implicite, si può ottenere

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial f / \partial T}{\partial f / \partial V}$$

e

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial f / \partial p}{\partial f / \partial V}$$

usando questi risultati la 4.38 assume la forma semplice:

$$K = C_V + \frac{C_p - C_V}{1 - \alpha(dp/dV)} \quad (4.39)$$

dove

$$\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

rappresenta la compressibilità isoterma. La 4.39 è una equazione differenziale nella funzione incognita $p = p(V)$, dalla cui integrazione si ottiene il risultato richiesto. Ovviamente per potere effettivamente eseguire i calcoli è necessario precisare esplicitamente la forma della funzione di stato. Se supponiamo, come prima, di aver a che fare con un gas perfetto, la cui equazione di stato è:

$$pV - RT = 0$$

otterremo

$$\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

e la 4.39 può porsi sotto la forma

$$\frac{V}{p} \frac{dp}{dV} = -\frac{K - C_p}{K - C_V}$$

ossia, separando le variabili:

$$\frac{dp}{p} = -\eta \frac{dV}{V} \quad (4.40)$$

che è appunto l'equazione già ottenuta per questo caso particolare (cfr. eq. 4.29).

D Energia, equazioni di stato, equilibrio.

Riprendiamo l'eq. 4.6

$$dU = \delta Q - pdV + \dots + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

che scriveremo sotto la forma:

$$dU = TdS - pdV + \dots + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

tenendo presente l'eq. 3.3 e i relativi commenti) Possiamo anche usare l'espressione sintetica (cfr. eq. 3.1)

$$dU = \sum_{i=1}^n Y_i dX_i \quad (D.1)$$

dove le X_i sono le n variabili ESTENSIVE, ed Y_i le corrispondenti variabili intensive. La D.1 esprime le variazioni della energia del sistema come prodotte dal “lavoro” delle “forze generalizzate” Y_i per gli “spostamenti generalizzati” dX_i . Già sappiamo (cfr. par.3 cap.3) che gli stati del sistema sono completamente descritti da n variabili di stato. Se supponiamo di scegliere come variabili di stato le n variabili estensive X_i , essendo U una funzione di stato, sarà:

$$U = U(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (D.2)$$

Facciamo vedere come, nei confronti della energia interna, tale scelta sia molto opportuna. Facendo infatti il differenziale totale della D.2 si ha:

$$dU = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{X_j = \text{cost}(j \neq i)} dX_i \quad (D.3)$$

Il confronto con la D.1 fornisce immediatamente:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{X_j = \text{cost}(j \neq i)} = Y_i \quad (\text{D.4})$$

che mostra come le variabili intensive siano le derivate parziali dell'energia interna espressa in funzione delle variabili estensive. L'equazione D.2 prende il nome di EQUAZIONE FONDAMENTALE del sistema. La sua conoscenza consente di ottenere (tramite le D.4) l'espressione delle variabili intensive del sistema come funzioni delle variabili estensive :

$$\left. \begin{aligned} Y_1 &= Y_1(X_1, X_2, \dots, X_n) \\ Y_2 &= Y_2(X_1, X_2, \dots, X_n) \\ \vdots &= \vdots \\ Y_n &= Y_n(X_1, X_2, \dots, X_n) \end{aligned} \right\} \quad (\text{D.5})$$

Il set di n equazioni D.5 costituisce le EQUAZIONI DI STATO del sistema.

Ora, per definizione, le variabili intensive non dipendono dall'estensione del sistema: se tutte le variabili estensive vengono fatte variare per uno stesso fattore, (il che fisicamente si traduce nel considerare un sistema che differisce dal precedente solo per l'estensione) le variabili intensive restano immutate. Ne consegue che le D.5 devono essere *funzioni omogenee di grado zero*, ossia devono dipendere dalle X_i solo attraverso rapporti di queste ultime che siano di grado zero (come ad es. X_J/X_K oppure $X_J X_\mu / X_e X_m$, etc).

La stessa energia interna, poi, è una grandezza estensiva. Facendo variare l'estensione del sistema per un fattore γ anche la U risulta moltiplicata per γ . Si ha cioè:

$$U = U(\gamma X_1, \gamma X_2, \dots, \gamma X_n) = \gamma U(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (\text{D.6})$$

Se ora deriviamo rispetto a γ il primo membro otterremo:

$$\frac{d}{d\gamma} U(\gamma X_1, \gamma X_2, \dots, \gamma X_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial (\gamma X_i)} \frac{d(\gamma X_i)}{d\gamma} = \sum_{i=1}^n Y_i X_i$$

dato che $(\partial U / \partial (\gamma X_i))$ Per quanto detto prima. D'altra parte derivando il secondo membro di D.6 si ottiene

$$\frac{d}{d\gamma} (\gamma U) = U$$

che, confrontato con la precedente fornisce:

$$U = \sum_{i=1}^n Y_i X_i \quad (\text{D.7})$$

La [D.7](#) costituisce l'espressione di EULERO della funzione energia interna, omogenea di grado uno nelle variabili estensive. Nella [D.7](#) le Y_i sono pensate espresse per mezzo delle X_i , secondo le equazioni di stato [D.5](#).

In particolare, una generica espressione di U sarà perciò del tipo:

$$U = TS - pV + \vec{p} \cdot \vec{E} + \vec{M} \cdot \vec{H} + \dots + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

ove si tiene conto di energie di tipo meccanico, elettrico, magnetico, chimico (n_i moli di ciascuna della K specie, caratterizzate dai rispettivi potenziali chimici μ_i).

Supponiamo ora di considerare un sistema termodinamico diviso in due parti, A e B , da una parete che consente lo scambio, fra i due subsistemi, della grandezza estensiva X_α , mentre nessun'altra grandezza estensiva $X_i (i \neq \alpha)$ può essere scambiata fra i due sistemi (p.es. la parete può essere adiabatica, isolante rispetto ad azioni elettriche, magnetiche, chimiche, etc. ma mobile, nel qual caso la grandezza "volume" può essere scambiata. Oppure potrà essere fissa, ma non adiabatica, nel qual caso la grandezza "entropia" può essere scambiata, e così via).

Si avrà allora, indicando con δ variazioni arbitrarie infinitesime di grandezze estensive:

$$\delta X_i^A = \delta X_i^B = 0 \quad (i \neq \alpha) \quad (\text{D.8})$$

(Le grandezze estensive $X_i (i \neq \alpha)$ sono fissate in ciascuno dei sub-sistemi)

$$\begin{cases} \delta X_\alpha^A + \delta X_\alpha^B = 0 \\ \delta X_\alpha^A \text{ ARBITRARIO} \end{cases} \quad (\text{D.9})$$

(La grandezza X_α è fissata solo per l'intero sistema, ma può variare nei singoli sub-sistemi)

$$U = U^A(X_i^A) + U^B(X_i^B) \quad (\text{D.10})$$

(L'energia totale del sistema è la somma dell'energia dei due sub-sistemi).

Cerchiamo ora lo stato di equilibrio del nostro sistema composto, imponendo che l'energia totale del sistema sia minima, ossia che la sua variazione prima sia nulla:

$$\delta U = 0$$

sotto la condizione [D.9](#). Si ha, in generale:

$$\delta U = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial X_i^A} \delta X_i^A + \frac{\partial U}{\partial X_i^B} \delta X_i^B \right) = 0$$

che per la D.8 si riduce a:

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial X_\alpha^A} \delta X_\alpha^A + \frac{\partial U}{\partial X_\alpha^B} \delta X_\alpha^B = 0$$

Inserendo la condizione D.9, col solito metodo dei moltiplicatori di Lagrange si ottiene, per il minimo condizionato, la relazione:

$$\frac{\partial U}{\partial X_\alpha^A} \delta X_\alpha^A + \frac{\partial U}{\partial X_\alpha^B} \delta X_\alpha^B + \lambda(\delta X_\alpha^A + \delta X_\alpha^B) = 0 \quad (\text{D.11})$$

dove $\lambda = \text{cost.}$ è il moltiplicatore di Lagrange, e δX_α^A e δX_α^B sono ora arbitrari. La precedente espressione si riduce allora a:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_\alpha^A} + \lambda \right) \delta X_\alpha^A + \left(\frac{\partial U}{\partial X_\alpha^B} + \lambda \right) \delta X_\alpha^B = 0$$

con δX_α^A e δX_α^B arbitrari. Ciò è possibile se e solo a a se:

$$\frac{\partial U}{\partial X_\alpha^A} = \frac{\partial U}{\partial X_\alpha^B} = -\lambda = \text{cost.}$$

ossia, ricordando le D.4:

$$Y_\alpha^A = Y_\alpha^B \quad (\text{D.12})$$

Dunque lo stato di equilibrio dei due sistemi, connessi tra loro dalla partizione che consente lo scambio della quantità estensiva X_α , è ottenuto quando la corrispondente variabile intensiva Y_α assume lo stesso valore nei due sub-sistemi.

Ad esempio, se i due sub-sistemi sono separati da una parete mobile, l'equilibrio sarà raggiunto quando la pressione sarà eguale in entrambi. Se sono separati da una parete permeabile al calore (entropia), l'equilibrio sarà caratterizzato da una medesima temperatura in entrambi i sistemi, e così via.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 4

1. Per una discussione sul 1° principio si può vedere M.BORN, filosofia naturale della Causalità e del caso; op. cit.
2. Sullo stesso argomento: A.B. Pippard; Classical Thermodynamics, op. cit.
3. Per gli argomenti trattati in appendice si veda L.Tisza - Generalized Thermodynamics, op.cit.

5 IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

5.1 Conservazione e trasformazione dell'energia.

Si è più volte parlato del principio di conservazione della energia, e di come la termodinamica sia essenzialmente fondata sull'affermazione della validità generale di tale principio. D'altra parte si è avuto occasione di accennare come tale conservazione possa addirittura essere fatta risalire ad un principio molto generale di invarianza temporale (cfr. par.1, cap.2).

Il principio di conservazione dell'energia è uno dei meglio stabiliti nella fisica. Ogni volta che si è verificata una sua apparente violazione (come ad es. nell'emissione di energia da parte di sostanze radioattive), si è sempre riusciti a trovare la "fonte" nascosta da cui proveniva l'energia apparentemente creata. Tuttavia, se l'energia non può essere nè creata nè distrutta, essa può essere trasformata da una forma ad un'altra. Così l'acqua che cadendo fa girare una turbina che pilota un alternatore, è l'esempio di un processo in cui energia potenziale di gravità si trasforma in energia elettrica. In un motore elettrico che muova un treno tale energia si trasforma a sua volta in energia cinetica. I freni, agendo sulle ruote trasformano a loro volta la energia cinetica in energia interna, e così via. Così come il primo principio si occupa essenzialmente della conservazione dell'energia, il secondo principio della termodinamica si occupa essenzialmente delle sue trasformazioni.

Prima di cominciare ad occuparci di tale principio conviene riepilogare quanto si è spesso già avuto occasione di dire:

- i) L'energia può essere *posseduta* da un sistema sotto varie forme (potenziale, cinetica, interna, etc.; e fra le forme potenziali in gravitazionale, elettrica, magnetica etc.; e fra le forme cinetiche in traslazionale, rotazionale, etc...).

ii) L'energia può essere trasferita da un sistema ad un altro, o anche, entro uno stesso sistema, dall'una all'altra forma. Tale trasferimento avviene per mezzo di due enti che prendono il nome di Lavoro e Calore. Lavoro e Calore non possono essere posseduti: essi rappresentano sempre e soltanto energia in transito. Facciamo qualche esempio:

1. Un punto materiale di massa m si trova ad una certa quota h . Esso possiede una energia potenziale mgh . Lasciato libero di cadere, si muoverà di moto accelerato; ad un certo istante (dopo che è caduto per una quota h) la sua energia potenziale sarà diminuita di mgh , mentre avrà acquistato una corrispondente quantità di energia cinetica traslazionale $1/2 mv^2 = mgh$. Il trasferimento è stato operato attraverso il lavoro della forza di gravità $m\vec{g}$.
2. Il fluido contenuto in un pistone si espande isotermicamente, essendo a contatto con una sorgente termica. Così facendo innalza una massa m di una quota h . Tale massa acquista una energia potenziale mgh , mentre la sorgente termica perde un eguale ammontare di energia interna. Il trasferimento è stato operato dal Calore che il fluido ha assorbito dalla sorgente.
3. Un volano ruota in un fluido viscoso, il tutto essendo adiabaticamente isolato. Inizialmente esso possiede una energia cinetica rotazionale $1/2 J\omega^2$. Alla fine si riduce alla quiete, mentre la temperatura del sistema si è innalzata. L'energia cinetica si è trasformata in energia interna. Il trasferimento è stato operato del lavoro delle forze di attrito.
4. Nello stesso esempio di cui al punto 3, ma con il sistema immerso in una sorgente termica. In tal caso l'energia cinetica si trasforma in energia interna del termostato, attraverso il calore che il fluido cede alla sorgente.

In genere la schematizzazione di un processo di trasformazione di energia, e l'intervento di un certo ammontare di calore o lavoro, potrà dipendere da cosa si sceglie di considerare come "Sistema termodinamico" e cosa si sceglie di considerare come "ambiente esterno". Così, ad es. se una massa m è posta ad una quota h l'energia mgh andrà pensata come energia potenziale o come energia interna, a seconda che la massa stessa non faccia parte del sistema termodinamico in studio, o ne faccia parte.

Illustriamo questo concetto con un esempio (v. fig.1).

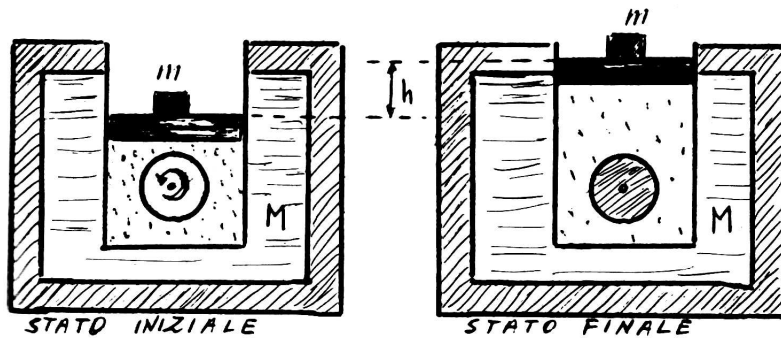
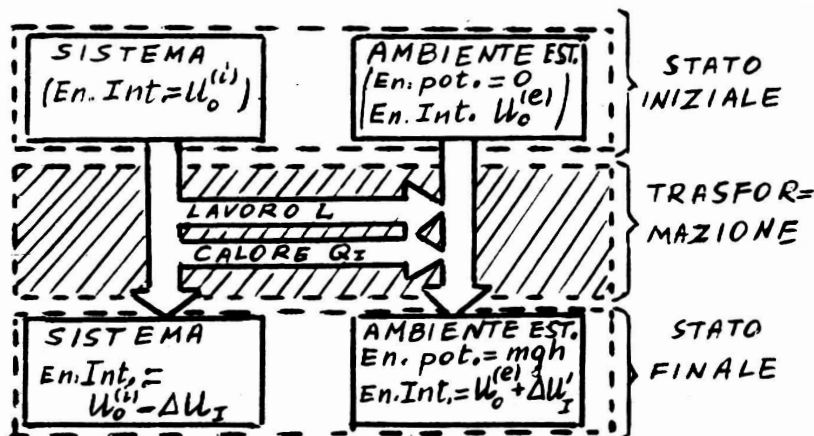


fig.1

Un fluido è contenuto in un pistone su cui grava una massa m . Entro il pistone è posto un volano che inizialmente ruota con velocità angolare ω . Il pistone stesso è immerso in un recipiente, adiabaticamente isolato, contenente una massa M di acqua. La temperatura (comune) del fluido, del volano e dell'acqua è inizialmente T_0 . Per effetto degli attriti il volano finirà col fermarsi. Alla fine fluido, acqua e volano si saranno scaldati (p.es. alla temperatura T). Inoltre il fluido si sarà espanso sollevando la massa m di una quota h .

- I) Consideriamo come sistema termodinamico il gas ed il volano. In tal caso l'energia cinetica di quest'ultimo va considerata come facente parte dell'energia interna del sistema. Il processo può schematizzarsi come segue:



Il sistema fornisce il lavoro L delle forze di pressione, che serve ad accrescere l'energia potenziale della massa m sollevandola. Nel contempo cede calore all'acqua elevandone la energia interna. L'energia

interna del sistema diminuisce di ΔU_I , ed è¹

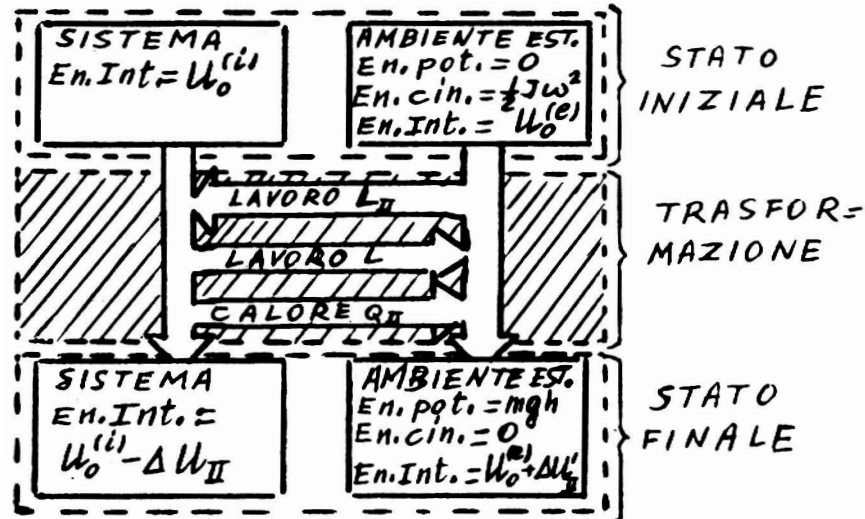
$$\Delta U_I = Q_I + L \quad \text{con} \quad L = mgh$$

Per il principio di conservazione, inoltre deve essere anche

$$\Delta U_I = mgh + \Delta U_I'$$

essendo $\Delta U_I'$ la variazione di energia interna della acqua, che è passata dalla temperatura T_0 alla temperatura T e che quindi risulta pari a q_i .

- II) Consideriamo come sistema termodinamico il solo gas. Il processo può schematizzarsi come segue:



Il sistema riceve il lavoro delle forze non conservative che arrestano il volano:

$$L_{II} = \frac{1}{2} J \omega^2$$

Fornisce, come prima, il lavoro delle forze di pressione

$$L = mgh$$

e fornisce inoltre il calore Q_{II} , sia all'acqua che al volano, elevandone la temperatura e quindi l'energia interna. Nel contempo la sua energia interna varierà di ΔU_{II} , ed è:

$$\Delta U_{II} = L + Q_{II} - L_{II}$$

¹Per chiarezza rinunciamo qui alla convenzione "egoistica" sul segno del lavoro. Che il lavoro sia ceduto o assorbito risulterà chiaro dalle frecce dei relativi schemi.

Per la conservazione dell'energia deve inoltre essere, con riferimento all'ambiente esterno:

$$\Delta U_{II} = mgh + \Delta U'_{II} - \frac{1}{2} J\omega^2$$

e risulta, dal confronto, $\Delta u'_{II} = Q_{II}$, dove $\Delta u'_{II}$ è la variazione di energia interna sia dell'acqua che del volano.

5.2 Utilizzabilità dell'energia.

Qualunque modificazione si voglia apportare ad un sistema, si ha bisogno di energia. L'energia totale posseduta da un sistema è una funzione di stato, e variare lo stato di un sistema significa variarne il contenuto energetico.

Se vogliamo sollevare una massa, dobbiamo conferirle energia potenziale, se vogliamo accelerare un veicolo dobbiamo conferirgli energia cinetica, se vogliamo fondere un minerale dobbiamo accrescerne l'energia interna, se vogliamo far accadere una reazione chimica dobbiamo fornire (o sottrarre) energia ai reagenti, e così via. Appare evidente come una disponibilità di energia sia il requisito essenziale per ogni tipo di trasformazione.

Ciò di cui però va tenuto conto è, non tanto quanta energia si ha a disposizione, ma piuttosto quanta energia sia disponibile, nel senso che sia possibile trasferirla da un sistema ad un altro. L'acqua contenuta in un lago di montagna possiede una enorme riserva di energia potenziale. Se però non è disponibile una condotta attraverso la quale far cadere l'acqua, il lavoro della forza di gravità non può entrare in gioco, e l'energia non può essere trasferita ad altri sistemi. In questo caso la disponibilità o meno dell'energia dipende sostanzialmente da noi: a parte difficoltà tecniche è sempre possibile pensare di costruire una condotta e utilizzare quindi l'energia. Se ciò fosse vero in generale noi avremmo a disposizione enormi riserve di energia, sotto forma di energia interna. Si pensi ad es. a sottrarre energia interna all'acqua del mare che di conseguenza si raffredderebbe. Il raffreddamento anche di solo qualche decimo di grado renderebbe disponibile una immensa quantità di energia, stante la immensa massa d'acqua in gioco. Purtroppo le cose non stanno così. Mentre le varie forme di energia sono completamente equivalenti dal punto di vista della quantità (un Joule è sempre un Joule sia sotto forma di energia elettrica, che meccanica, che termica, etc.), esse non lo sono dal punto di vista della disponibilità: esistono forme di energia che possono essere trasferite da un sistema all'altro senza alcuna limitazione, come accade per l'energia meccanica, ma esistono forme di energia per cui tale possibilità illimitata non esiste, come accade per l'energia

interna. Ne consegue che un processo nel corso del quale energia del primo tipo si trasforma in energia del secondo tipo (come ad es. nel caso di lavoro di forze di attrito) è un processo che “degrada” l’energia, rendendola cioè meno utilizzabile. Ovviamente un tale processo è irreversibile: se fosse possibile ritrasformare integralmente energia interna in energia meccanica, ad es., la prima diverrebbe totalmente disponibile.

Il principio fisico che statuisce questa differenza e precisa i limiti di utilizzabilità dell’energia degradata è il secondo principio della termodinamica.

Così come il primo principio, con lo stabilire in forma generale la conservazione dell’energia, esclude la possibilità di un “moto perpetuo di prima specie”, in cui cioè energia verrebbe creata dal nulla, il secondo principio esclude la possibilità di un “moto perpetuo di seconda specie” col quale le enormi riserve di energia interna potrebbero essere integralmente utilizzate.

Esistono varie maniere alternative di stabilire un tale principio. Essenzialmente si tratta di postulare una irreversibilità per alcuni processi termodinamici o, con altre parole, una irreversibilità in alcuni processi di trasformazione di energia. Dal punto di vista storico si hanno due enunciati del secondo principio, che vanno sotto il nome di enunciato di Kelvin ed enunciato di Clausius.

Tali enunciati - di cui parleremo nei prossimi paragrafi - sostanzialmente prendono atto della impossibilità di un moto perpetuo di seconda specie o della convertibilità limitata di energia. Come vedremo essi conducono ad attribuire certe proprietà ad una funzione di stato che prende il nome di ENTROPIA.

Un atteggiamento alternativo, che noi sostanzialmente adotteremo, è quello di stabilire il secondo principio postulando direttamente tali proprietà all’entropia, ossia definendo assiomaticamente la entropia e le sue proprietà.

Una terza maniera di vedere le cose è quella dovuta a K. Caratheodory, che tratta la questione da un punto di vista più elaborato e rigoroso, mediante l’uso di una complessa formulazione matematica. Noi daremo un cenno di tale trattazione nell’appendice di questo capitolo.

5.3 Il secondo principio della termodinamica.

Prima di stabilire il principio, ricordiamo brevemente la distinzione fra processi reversibili e processi irreversibili. Un processo si dice reversibile se è:

- i) quasi-statico, e cioè invertibile;

- ii) tale che il sistema può essere riportato allo stato iniziale senza che rimanga alcuna traccia della trasformazione nè del sistema, nè nell'ambiente esterno.

Ogni processo che non soddisfi a questi requisiti è irreversibile. Tutti i processi naturali (ossia che avvengono realmente in natura) sono irreversibili. I processi reversibili sono solo idealizzazioni, cui i processi reali possono tendere, in opportune condizioni, come ad un limite, peraltro irraggiungibile. Questa affermazione fa parte integrante del secondo principio, come vedremo subito. Ciò posto possiamo stabilire il 2° principio come segue:

- a) Esiste una funzione di stato S , che costituisce una proprietà estensiva del sistema, e che prende il nome di ENTROPIA.
- b) L'entropia di un sistema può variare per due cause distinte:
1. interazione del sistema con l'ambiente esterno,
 2. mutamenti interni del sistema:

$$dS = (dS)_e + (dS)_i \quad (5.1)$$

- c) La variazione d'entropia $(dS)_e$ dovuta ad interazione con l'ambiente esterno è legata al calore scambiato δQ dalla relazione:

$$(dS)_e = \frac{\delta Q}{F(T)} \quad (5.2)$$

dove $F(T)$ è una funzione universale (ossia che non dipende dal particolare sistema considerato), che dipende unicamente dalla temperatura del sistema.

- d) La variazione di entropia $(dS)_i$ dovuta a mutamenti interni del sistema è positiva per tutti i processi reali, nulla per i processi reversibili, e non è mai negativa:

$$(dS)_i = \begin{cases} > 0 & \text{(Processi reali)} \\ = 0 & \text{(Processi reversibili)} \end{cases} \quad (5.3)$$

L'insieme delle ultime tre relazioni consente di scrivere sinteticamente:

$$dS = \begin{cases} > \delta Q/F(T) & \text{(Processi reali)} \\ = \delta Q/F(T) & \text{(Processi reversibili)} \end{cases} \quad (5.4)$$

Facciamo subito qualche commento sulla 5.2. Come detto, la funzione universale $F(T)$ dipende solo dalla temperatura del sistema. Ovviamente

la forma di questa funzione dipenderà dalla scelta della scala termometrica con cui la temperatura viene misurata. Possiamo invertire il ragionamento: dato che $F(T)$ dipende *solo* dalla temperatura, la potremo usare in luogo di questa. In altre parole, operiamo una scelta della scala termometrica tale che, quando la temperatura viene misurata con questa scala, la funzione si riduce semplicemente alla temperatura stessa:

$$F(T) \equiv T$$

La scala termometrica così definita prende il nome di TEMPERATURA TERMODINAMICA ASSOLUTA. Il nome è giustificato dal fatto che la funzione $F(T)$ mediante la quale la si misura è una funzione universale non legata ad alcuna particolare proprietà di alcun particolare sistema. Con questa scelta per la temperatura, la 5.4 diventa

$$dS = \begin{cases} > \delta Q/T & \text{(Processi reali)} \\ = \delta Q/T & \text{(Processi reversibili)} \end{cases} \quad (5.5)$$

Se, in particolare, limitiamo le nostre considerazioni a processi reversibili, la seconda delle 5.5, sotto la forma

$$\delta Q = T dS \quad (\text{revers.}) \quad (5.6)$$

costituisce l'espressione già usata per gli scambi infinitesimi di calore, e mostra che, in relazione questo tipo di scambio energetico, le variabili entropia S e temperatura (termodinamica assoluta) T , giocano il ruolo di variabili coniugate.

Sempre limitatamente a processi reversibili, la seconda delle 5.5 ci dice anche che, mentre lo scambio infinitesimo di calore δQ , preso da solo, non è un differenziale esatto, la quantità $\delta Q/T$ lo è. La temperatura (termodinamica assoluta) è, cioè, un “denominatore integrante” per δQ (cfr. l'appendice di questo capitolo).

5.4 Calcolo delle variabili di entropia.

La seconda delle 5.5 ci fornisce immediatamente il modo di calcolare le variazioni di entropia legate a processi reversibili. Per tali processi vale infatti la seconda delle 5.5, e poiché, in generale

$$\delta Q = C dT \quad (5.7)$$

dove C è la capacità termica del sistema, si ha subito:

$$\delta S = \int \frac{C dT}{T} \quad (5.8)$$

l'integrale essendo esteso alla trasformazione (reversibile) subita dal sistema. Se, in particolare, lungo tale trasformazione la capacità termica si mantiene costante, l'integrale della 5.8 è immediatamente calcolabile e fornisce

$$\Delta S = C \log \frac{T_{finale}}{T_{iniziale}} \quad (5.9)$$

Diverso è il caso quando (come nella realtà accade) si ha a che fare con trasformazioni irreversibili. In tal caso vale la prima delle 5.5, ed il risultato 5.8 fornisce solo un limite inferiore per la effettiva variazione di entropia. Il problema può essere risolto quando si rifletta che la entropia è una funzione di stato, le cui variazioni sono quindi indipendenti dalla particolare trasformazione, ma dipendono solo dagli stati, iniziali e finali.

Data allora una trasformazione reale e quindi irreversibile, subita da un sistema che, in conseguenza passa da uno stato iniziale 0 ad uno stato finale A , si potrà pensare ad una trasformazione ideale reversibile che abbia gli stessi stati iniziali e finali. Per tale trasformazione vale la 5.8, ed il $\Delta S = S_A - S_0$ potrà essere agevolmente calcolato. Ma poiché S è funzione di stato, tale ΔS è anche la variazione realmente subita dal sistema nel corso della trasformazione irreversibile.

Si faccia attenzione che, sostituendo mentalmente la trasformazione irreversibile con una reversibile (lungo la quale si calcola il ΔS) è relativamente a quest'ultima che occorre valutare sia la capacità termica che la temperatura, e cioè lo scambio di calore δQ . Quest'ultimo *non* è un differenziale esatto, ma dipende dal tipo di trasformazione e sarà pertanto diverso, nella trasformazione ideale da quello che ha effettivamente luogo nella trasformazione reale.

Così, ad esempio, se si considera una trasformazione adiabatica, ossia che avviene senza scambi di calore ($\delta Q = 0$), se la trasformazione è anche reversibile si ha subito che anche la variazione di entropia è nulla: una trasformazione adiabatica reversibile è anche *isoentropica*. Se invece la trasformazione non è reversibile, dalla prima delle 5.5 si ricava solo

$$\Delta S > 0 \quad (\text{Adiabatica irreversibile}) \quad (5.10)$$

Se vogliamo effettivamente calcolare il ΔS dobbiamo sostituire la trasformazione adiabatica reale con una trasformazione reversibile ideale che abbia gli stessi estremi, e si vede subito che tale trasformazione *non può* essere anch'essa adiabatica. In tal caso infatti sarebbe $\Delta S = 0$, contro il risultato sopra scritto. Rileviamo infine che, a rigore, la scelta della trasformazione ideale deve essere tale che, non solo il sistema passi dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale relativi alla vera trasformazione irreversibile,

ma che lo stesso accada per l'ambiente (reale) con cui il sistema, eventualmente, interagisce nella realtà: solo così la variazione di entropia che si è, globalmente, prodotta effettivamente verrà correttamente calcolata. Per comprendere questo punto occorre rilevare che la variazione di entropia che complessivamente si è avuta nel corso di un processo è, in un certo senso, la misura dell'irreversibilità del processo stesso.

Che la variazione di entropia sia legata alla irreversibilità appare chiaro dalla 5.10. E infatti il sistema più il suo ambiente costituiscono un sistema isolato e, in particolare, adiabatico per il quale vale quindi la 5.10: la variazione globale di entropia deve essere sempre positiva, e sarà nulla solo per processi reversibili. L'entropia di un sistema isolato può solo crescere, e col suo crescere misura la irreversibilità dei processi reali.

Ciò posto, appare chiaro come in genere sia utile e necessario calcolare non solo la variazione di entropia subita dal sistema, ma quella globale, cioè quella subita sia dal sistema che dal suo ambiente. In tale caso la costruzione della trasformazione ideale con l'aiuto della quale si calcolerà il ΔS totale dovrà appunto soddisfare i requisiti di cui sopra. Per la costruzione (mentale) di una tale trasformazione si dovrà in generale fare ricorso ad opportuni sistemi (anch'essi fittizi) con cui far interagire il sistema e il suo ambiente in modo da condurre entrambi dallo stato iniziale allo stato finale. Mostriamo ciò sopra un esempio.

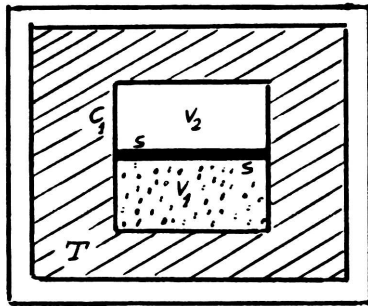


fig.2

Si abbia un fluido (fig.2) in un cilindro C_1 che può scambiare calore solo con una sorgente termica a temperatura T , che costituisce il suo ambiente. Inizialmente il fluido occupa solo una parte V_1 del volume del pistone, l'altra parte, V_2 , essendo vuota. La rimozione del settore S genera una trasformazione (reale, irreversibile), al termine della quale il fluido occupa tutto il volume $V_1 + V_2$, sempre alla temperatura T . Vogliamo calcolare la variazione di entropia che si è prodotta in tale processo.

Accanto al sistema reale occorrerà allora considerare anche un sistema fittizio (fig.3) che, ad esempio, potrà essere costituito da un secondo cilindro C_2 munito di pistone che collegheremo al nostro. Disporremo inoltre di un numero infinito di sorgenti termiche, le cui temperature differiscano infinitamente poco l'una dall'altra. Con l'aiuto di tale sorgenti potremo variare reversibilmente la temperatura di C_2 e, di conseguenza la pressione del fluido in esso contenuto. In tal modo anche il

volume del fluido contenuto in C_1 potrà essere fatto variare reversibilmente, avendo cura che la pressione in C_2 differisca sempre di un infinitesimo da quella in C_1 .

Nel corso di questa trasformazione fittizia il fluido contenuto in C_1 compirà un certo lavoro verso l'esterno

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

a spese dell'energia interna del termostato cui sottrae calore.

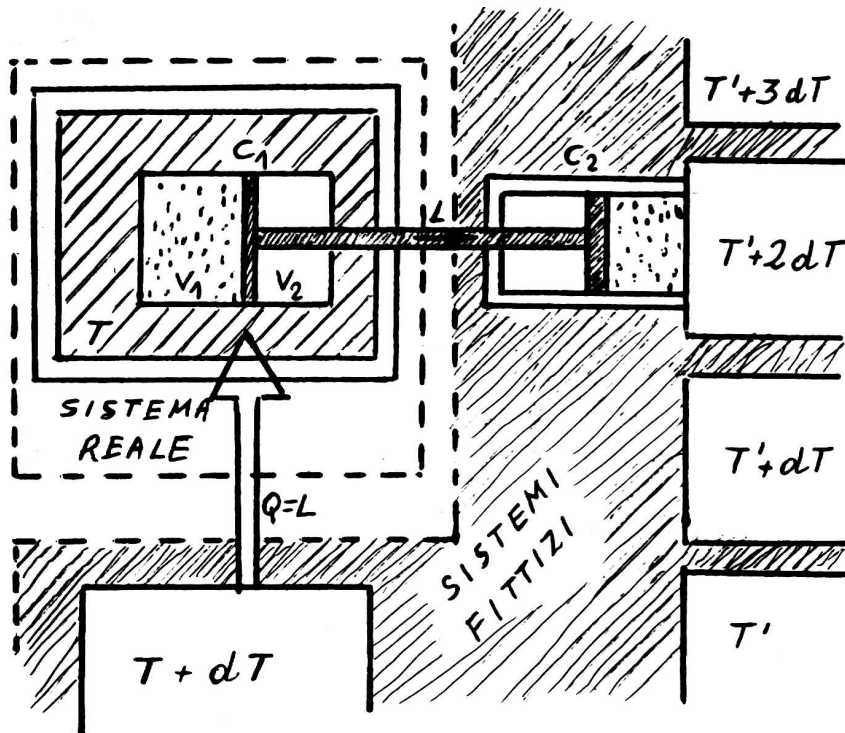


fig.3

Se vogliamo che lo stato finale di questa trasformazione fittizia sia lo stesso di quello relativo alla trasformazione reale, dobbiamo reintegrare l'energia interna del termostato, per esempio fornendogli una quantità di calore pari ad L , reversibilmente (e cioè per mezzo di una ulteriore sorgente fittizia a temperatura $T + dT$).

Esaminiamo ora in dettaglio i vari scambi energetici nella trasformazione reale ed in quella fittizia:

1. Trasformazione reale.

La temperatura del fluido resta costante e pari a T . Il suo volume varia da V_1 a V_2 , ma il fluido non compie alcun lavoro, non essendovi alcuna forza che si oppone alla sua espansione. Salvo il caso ideale di un gas perfetto, l'energia interna del gas sarà variata:

$$\Delta U_{gas} = U(V_1 + V_2, T) - U(V_1, T)$$

e tale variazione accadrà a spese del termostato, attraverso uno scambio di calore Q_1 fra termostato e sistema:

$$\Delta U_{Term.} = Q_1 = -\Delta U_{gas}$$

2. Trasformazione fittizia.

La temperatura del fluido resta sempre costante e pari a T . La sua energia interna subisce una variazione identica a quella di prima. Ora però il fluido compie anche un lavoro L verso l'ambiente fittizio:

$$L = \int_{V_1}^{V_1+V_2} p dV$$

Esso pertanto assorbirà dal termostato sia il calore Q_1 necessario alla variazione di energia interna, sia quello corrispondente al lavoro L . In conformità al 1° principio, cioè, il termostato cede al sistema una quantità di calore

$$Q_2 = \Delta U_{gas} + L = Q_1 + L$$

A tale cessione corrisponde una variazione di entropia del fluido pari a

$$\Delta S_{gas} = \frac{Q_2}{T} \quad (5.11)$$

Intanto il termostato riceve dall'ambiente fittizio una quantità di calore pari ad L . Globalmente quindi il termostato avrà ceduto la quantità di calore Q_1 , cui corrisponderà una variazione di entropia

$$\Delta S_{Term.} = -\frac{Q_1}{T} \quad (5.12)$$

L'ambiente esterno, infine, cede al termostato una quantità di calore pari ad L per cui si ha anche qui una variazione di entropia

$$\Delta S_{Fitt.} = -\frac{L}{T} \quad (5.13)$$

Globalmente si avrebbe:

$$\Delta S = \Delta S_{gas} + \Delta S_{Term.} + \Delta S_{Fitt.} = 0 \quad (5.14)$$

conformemente al fatto che l'insieme costituito dal fluido, dal suo termostato e dall'ambiente (sistema) fittizio, è un insieme isolato (adiabatico) in seno al quale ha luogo una trasformazione reversibile.

In concreto tuttavia, il sistema fittizio è stato introdotto solo per comodità di calcolo, e la variazione $\Delta S_{Fitt.}$ non va presa in considerazione: nella realtà solo i due primi addendi della 5.14 corrispondono a sistemi effettivamente esistenti, per cui si avrà:

$$\Delta S_{Tot.} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{Term.} = \frac{L}{T} > 0 \quad (5.15)$$

che mostra come la trasformazione reale sia irreversibile.

Ovviamente se si è interessati alle sole variazioni d'entropia del fluido, basterà considerare la sola 5.11.

5.5 Le trasformazioni reversibili come limiti di trasformazioni reali.

Si è già detto che una trasformazione reversibile va pensata come caso limite di trasformazioni reali quasi statiche, in cui, istante per istante, il sistema ed il suo ambiente sono infinitamente vicini ad uno stato di equilibrio. Questo concetto può essere precisato quantitativamente in termini di entropia. Faremo vedere ciò sopra un semplice esempio concreto, che, fra l'altro, sarà utile per chiarire ulteriormente i concetti connessi con il calcolo delle variazioni di entropia.

Considereremo perciò due corpi, che per semplicità supporremo abbiano la stessa capacità termica costante C , e che inizialmente si trovino a diverse temperature T_1 e T_2 ($T_2 > T_1$). Posti i due corpi in contatto ha luogo uno scambio di calore (dal più caldo al più freddo) finché viene raggiunta una situazione di equilibrio in cui entrambi i corpi hanno la stessa temperatura

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (T_1 < T < T_2) \quad (5.16)$$

Tale trasformazione è irreversibile, e ci proponiamo di valutare la variazione di entropia. L'insieme dei due corpi costituisce in realtà un sistema adiabatico, ma per calcolare la variazione di entropia dovremo al solito

presupporre un sistema esterno fittizio con cui i nostri due corpi possano interagire in una trasformazione reversibile ideale che conduca allo stesso risultato finale.

Supporremo perciò di disporre di una serie infinita di sorgenti termiche, a temperatura $T_1, T_1 + dT, T_1 + 2dT, \dots, T - dT, T$, con cui porre successivamente a contatto il primo corpo, che così raggiungerà reversibilmente la temperatura di equilibrio T . Nel corso di tale processo esso scambierà con ogni sorgente a temperatura T' ($T_1 < T' < T$) la quantità infinitesima di calore

$$\delta Q = C dT'$$

e subirà quindi una variazione di entropia pari a:

$$\delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{\delta Q}{T'} = C \int_{T_1}^T \frac{dT'}{T'} = C \log \frac{T}{T_1} > 0 \quad (5.17)$$

Procederemo in maniera analoga con l'altro corpo, usando infinite sorgenti termiche a temperatura $T_2, T_2 - dT, T_2 - 2dT, \dots, T + dT, T$ che ne consentiranno il raffreddamento reversibile da T_2 a T . La corrispondente variazione di entropia sarà:

$$\delta S_2 = \int_{T_2}^T \frac{\delta Q}{T'} = C \int_{T_2}^T \frac{dT'}{T'} = C \log \frac{T}{T_2} < 0 \quad (5.18)$$

La variazione globale di entropia per il sistema costituito dai due corpi sarà allora

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = C \left(\log \frac{T}{T_1} + \log \frac{T}{T_2} \right) = C \log \frac{T_2}{T_1 T_2} \quad (5.19)$$

Indichiamo ora con $2\Delta T$ la differenza iniziale di temperatura fra i due corpi

$$2\Delta T = T_2 - T_1$$

di modo che risulta (cfr. 5.16)

$$T = T_1 + \Delta T$$

e la 5.19 potrà scriversi come segue

$$\delta S = C \log \left(1 + \frac{\Delta T^2}{T_1^2 + 2T_1 \cdot \Delta T} \right)$$

da cui si vede subito che $\delta S > 0$, il che conferma che lo scambio di calore fra corpi a diversa temperatura è un processo irreversibile.

Pensiamo ora di far tendere T_2 a T_1 , ossia riduciamo sempre più la differenza di temperatura iniziale fra i due corpi. In tal caso $\delta T \rightarrow 0$, e potremo scrivere approssimativamente (ed esattamente nel limite)²:

$$\log \left(1 + \frac{\Delta T^2}{T_1^2 + 2T_1 \cdot \Delta T} \right) \simeq \frac{\Delta T^2}{T_1^2}$$

Dunque per differenze di temperatura molto piccole ($\Delta T^2 \ll T_1 T_2$) avremo

$$\Delta S \simeq C \frac{\Delta T^2}{T_1^2} \quad (5.20)$$

Ed anche

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta S = O(\Delta T^2)$$

La 5.20 è molto importante: essa ci dice che la variazione ΔS di entropia connessa con gli scambi di calore fra corpi a diversa temperatura è *un infinitesimo del secondo ordine* rispetto alla differenza ΔT di temperatura.

È questa circostanza che permette di considerare effettivamente trasformazioni reversibili. Detto in modo intuitivo, la 5.20 ci autorizza pensare a differenze di temperatura tanto piccole da poter trascurare completamente le variazioni di entropia (per cui il relativo processo andrà considerato come reversibile), ma ancora abbastanza grandi da consentire un effettivo scambio di calore

$$\Delta Q = C \Delta T$$

E infatti se anche ΔS fosse infinitesimo dello stesso ordine di ΔT , come è il ΔQ , la trasformazione potrebbe essere considerata reversibile ($\Delta S = 0$) solo quando la trasformazione stessa non avrebbe più luogo ($\Delta S = 0$).

5.6 Il secondo principio negli enunciati di Kelvin e di Clausius.

Come detto all'inizio di questo capitolo, si hanno due formulazioni storiche del secondo principio. La formulazione dovuta a Kelvin asserisce la impossibilità del moto perpetuo di seconda specie, affermando che:

“È impossibile che in un processo ciclico venga trasformato in lavoro tutto il calore sottratto da un'unica sorgente” (qui per “lavoro” va intesa energia del tipo “non degradato” ossia meccanica o elettrica etc.).

²Si ha, per $\varepsilon \ll 1$ che $\log(1 + \varepsilon) \simeq \varepsilon$ come si ricava subito da uno sviluppo in serie di mc. Laurin, arrestato al 1° ordine.

La formulazione dovuta a Clausius asserisce viceversa la irreversibilità del flusso di calore da corpi più caldi a corpi più freddi, e dice:

“E’ impossibile operare una trasformazione il cui unico risultato consista nel passaggio di calore da un corpo a temperatura minore ad uno a temperatura maggiore”. (dove con le parole *unico risultato* si sottolinea che non viene impiegato alcun lavoro esterno, come accade invece, ad esempio, nelle macchine frigorifere).

Si può facilmente vedere che i due enunciati sono equivalenti nel senso che negandone uno, risulterebbe falso anche l’altro e viceversa. Se infatti fosse non vero l’enunciato di Kelvin, si potrebbe ottenere energia non degradata (p.es. meccanica) utilizzando calore sottratto ad un’unica sorgente. Ma l’energia non degradata può essere invertita in calore senza alcuna restrizione (p. es. mediante attrito), e tale conversione può aver luogo ad una temperatura arbitraria, in particolare maggiore di quella della sorgente. In definitiva il calore ceduto da questa potrebbe essere riversato ad un corpo a temperatura maggiore, in contrasto con l’enunciato di Clausius. Viceversa se fosse non vero l’enunciato di Clausius, una quantità di calore Q potrebbe esser fatta passare, senza altri risultati, da una sorgente a temperatura T_1 ad una a temperatura $T_2 > T_1$. Ma allora una macchina termica (ad es. una macchina di Carnot, vedi appresso) che lavori fra T_1 , e T_2 potrebbe riassorbire il calore Q dalla sorgente a temperatura T_2 , convertirne una parte L in energia non degradata (p.es. meccanica) e riversare il resto, $Q - L$, alla sorgente a temperatura T_1 . Quest’ultima in definitiva avrebbe ceduto il calore $Q - (Q - L) = L$, e questo sarebbe stato integralmente trasformato in energia non degradata, mentre l’altra sorgente (che cede e assorbe la medesima quantità di calore Q) non interviene affatto nel processo: ciò contraddice l’enunciato di Kelvin.

Altrettanto facilmente può vedersi che i due enunciati possono essere ritrovati a partire dalla postulazione del 2° principio in termini di entropia, come abbiamo fatto noi. Infatti (si veda il par. precedente) il trasferimento di calore da un corpo a temperatura minore a uno a temperatura maggiore implicherebbe una *diminuzione* globale dell’entropia in contrasto con la definizione (cfr. eq.5.4). Ciò conduce subito all’enunciato di Clausius, e si è già visto che quello di Kelvin ne è una conseguenza. Più complicato è il cammino inverso, e cioè ricavare dagli enunciati storici del 2° principio la esistenza e le proprietà della funzione di stato entropia. È questo il motivo per il quale noi qui abbiamo preferito stabilire tali proprietà in maniera primitiva. Nel seguito di questo paragrafo mostreremo in sintesi questa derivazione.

Per prima cosa definiremo un particolare ciclo termodinamico, nel cor-

so del quale un fluido, lavorando fra due sorgenti a diversa temperatura, assorbe calore e compie lavoro verso l'esterno. Tale ciclo è il CICLO DI CARNOT. Esso è un ciclo ideale, costituito da quattro trasformazioni reversibili al termine delle quali il sistema che compie il ciclo torna nello stato iniziale.

Nell'ordine tali trasformazioni sono:

1. Una espansione isoterma a temperatura T_1 . Il fluido, in contatto con una sorgente termica, ne assorbe il calore Q_1 e compie un certo lavoro L_1 verso l'esterno. In generale (a meno che non si tratti di un gas perfetto) anche la sua energia interna varierà di una certa quantità ΔU_1 (per il 1° principio sarà $\Delta U_1 = Q_1 - L_1$).
2. Una espansione adiabatica. Il fluido, isolato, compie un lavoro L'_1 verso l'esterno a spese della propria energia interna che varierà di una certa quantità $\Delta U'_1 = -L'_1$. Contemporaneamente la temperatura del fluido diminuisce. Tale seconda trasformazione viene arrestata quando la temperatura raggiunge un prefissato valore $T_2 < T_1$.
3. Una compressione isoterma a temperatura T_2 . Il fluido è in contatto con la seconda sorgente termica, cui cede il calore Q_2 . Esso riceve dall'esterno un certo ammontare di lavoro L_2 , e, in genere anche la sua energia interna varierà di una certa quantità $\Delta U_2 = -Q_2 + L_2$.
4. Una compressione adiabatica. Il fluido è di nuovo isolato. Riceve dall'esterno un certo lavoro L_2 , e cresce la sua energia interna: $\Delta U'_2 = L'_2$. Anche la sua temperatura aumenta. La terza fase è stata arrestata in un punto tale che, durante la quarta fase, allorché il fluido riacquista la temperatura T_1 il sistema è tornato allo stato iniziale.

In fig.4 è rappresentato graficamente un tale ciclo, nel piano di Clapeyron, nel caso in cui il fluido che percorre il ciclo sia un gas perfetto³. Da tale grafico si vede che, dato lo stato iniziale A , lo stato B (finale della prima isoterma) arbitrario. Lo stato C viceversa è fissato dal dover appartenere sia all'adiabatica passante per B che all'isoterma relativa alla temperatura T_2 . Analogamente lo stato D è determinato dal dover appartenere sia alla isoterma a T_2 che all'adiabatica passante per A .

Tornando al caso generale, se si applica il primo principio all'intero ciclo, poiché l'energia interna è funzione di stato, dovrà aversi

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U'_1 + \Delta U_2 + \Delta U'_2 = 0$$

³Per poter "disegnare" una trasformazione occorre precisare il tipo di sistema, perché la conoscenza della equazione di stato è indispensabile al fine di poter scrivere le equazioni che descrivono analiticamente le trasformazioni. Si tenga presente, comunque, che qualunque fluido può compiere un ciclo di Carnot, sebbene il grafico risulterebbe diverso.

e quindi

$$Q_1 - Q_2 = L \quad (5.21)$$

essendo L il lavoro che complessivamente il fluido esegue verso l'esterno. Si definisce RENDIMENTO del ciclo il rapporto (adimensionale) fra il lavoro fornito ed il calore *assorbito*:

$$\eta = L/Q_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.22)$$

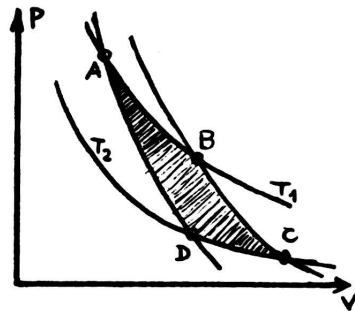


fig.4

Si può dire che il fluido assorbe dalla sorgente a temperatura maggiore la quantità di calore Q_1 . Una frazione η di tale calore è utilizzata per compiere lavoro verso l'esterno, mentre il rimanente, Q_1 , viene riversato alla sorgente a temperatura minore. Un ciclo del tipo descritto può anche essere percorso in senso inverso. In tal caso il fluido assorbirà il calore Q_1 dalla sorgente a temperatura più bassa, e riceverà inoltre il lavoro esterno L . Un calore $Q_2 =$

$Q_1 + L$ sarà infine riversato alla sorgente a temperatura maggiore: il funzionamento è ora quello caratteristico di una macchina frigorifera (V.fig.5).

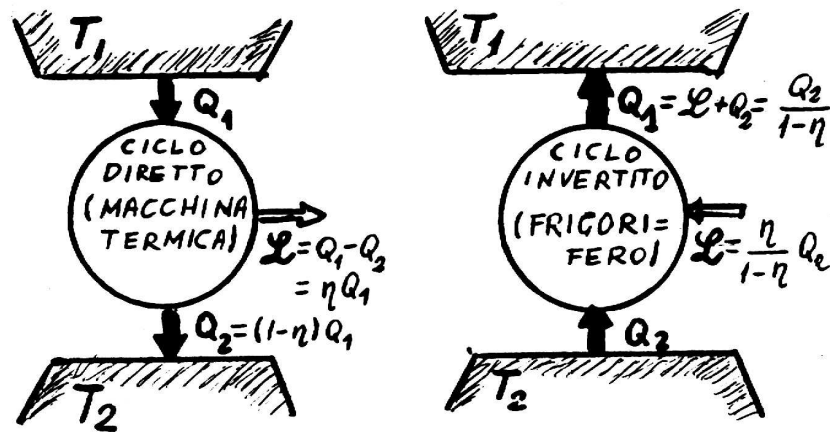


fig.5

È ora possibile dimostrare che, come conseguenza diretta del secondo principio (nel senso di Kevin o di Clausius indifferentemente), il rendimento η è una proprietà che non dipende dal tipo di fluido usato, ma deve assumere

lo stesso valore qualunque sia la sostanza che percorre il ciclo, purché si operi sempre fra le stesse temperature.

Per dimostrare ciò basterà supporre, per assurdo, che due macchine operanti secondo il ciclo di Carnot fra le stesse sorgenti T_1 e $T_2 < T_1$ sono tali che una di esse abbia rendimento maggiore dell'altra. Siano A e B le due macchine e per assurdo, si supponga

$$\eta_A > \eta_B \quad (5.23)$$

Si fa ora in modo che entrambe le macchine forniscono lo stesso lavoro per ciclo. Ciò è sempre possibile dato che la prima espansione isoterma può essere regolata ad arbitrio, e da essa dipende ovviamente il lavoro compiuto (si veda, come esempio la fig.4, in cui l'area rinchiusa dal ciclo rappresenta proprio il lavoro).

Si avrà pertanto:

$$L_A = L_B = L \quad (\text{Per costruzione})$$

$$Q_1^A = \frac{L}{\eta_A} \quad ; \quad Q_1^B = \frac{L}{\eta_B} \quad ; \quad Q_1^A < Q_1^B \quad (\text{Per l'ipotesi 5.23})$$

$$Q_2^A = \left(\frac{1}{\eta_A} - 1\right) L \quad ; \quad Q_2^B = \left(\frac{1}{\eta_B} - 1\right) L \quad ; \quad Q_2^A < Q_2^B \quad (" \quad " \quad ")$$

Risulta inoltre

$$Q_1^B - Q_1^A = Q_2^B - Q_2^A = \left(\frac{1}{\eta_B} - \frac{1}{\eta_A}\right) L < 0$$

Possiamo ora fare funzionare all'inverso la macchina B . Si otterrà la situazione illustrata in fig.6, dove come si vede il lavoro che occorre fornire alla B è prelevato esattamente dalla A in virtù della nostra costruzione. Si è ottenuta, globalmente, una macchina composta che lavora ciclicamente ed il cui unico risultato è il trasferimento di una quantità di calore

$$Q = Q_1^B - Q_1^A = Q_2^B - Q_2^A > 0$$

dalla sorgente a temperatura inferiore a quella a temperatura maggiore. Ciò contraddice però l'enunciato di Clausius e dimostra l'assurdo della ipotesi 5.23. Si noti che se si fosse supposto $\eta_A < \eta_B$, bastava invertire il ruolo delle due macchine per ottenere lo stesso un assurdo. Non potendo essere nè $\eta_A > \eta_B$ nè $\eta_A < \eta_B$ dovrà essere $\eta_A = \eta_B$, come si voleva provare⁴.

⁴Si noti che qualora una delle due macchine (p.es. la A) non operi secondo un ciclo reversibile, si può dimostrare l'assurdo della 5.23, ma non lo assurdo della $\eta_A < \eta_B$, dato che il funzionamento della A non può essere invertito. Pertanto si dirà che il rendimento (per cicli del tipo del ciclo di Carnot) è eguale per tutte le macchine *reversibili* operanti fra le stesse temperature, ed è *minore* di questo per ogni altra macchina non reversibile e operante fra le stesse temperature.

Ciò che si è provato, in sostanza, è che il rendimento di una macchina di Carnot è una funzione *universale*, che dipende dalle temperature fra cui opera la macchina, ma non dipende assolutamente dal particolare tipo di sistema che descrive il ciclo.

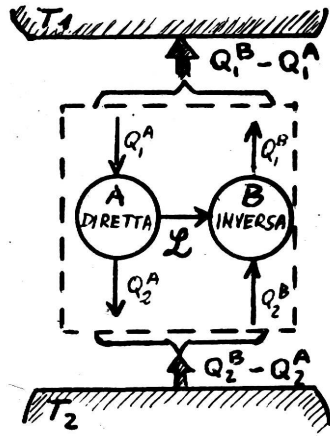


fig.6

In quanto proprietà universale di tutti i sistemi termodinamici, il rendimento di un ciclo di Carnot si presta quindi ottimamente per definire una scala termometrica assoluta, cioè svincolata dalle proprietà particolari delle diverse sostanze. Tuttavia il rendimento η dipende - per ora - da *due* temperature:

$$\eta = \eta(T_1, T_2) \quad (5.24)$$

È però possibile dimostrare, usando sempre il secondo principio, che tale funzione deve essere della forma:

$$1 - \eta(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_0)}{f(T_2, T_0)} \quad (5.25)$$

ove T_0 è una temperatura arbitraria fissata una volta per tutte, e f è quindi una funzione universale di una sola temperatura.

Per dimostrare la 5.25 considereremo due cicli di Carnot, A e B (v.fig.7). Per il primo ciclo si ha:

$$\eta_A = \frac{L_A}{Q_1^A} = 1 - \frac{Q_0^A}{Q_1^A} = 1 - f(T_1, T_0) \quad (5.26)$$

essendo

$$f(T_1, T_0) = 1 - \eta_A$$

una funzione delle sole temperature fra cui lavora il ciclo. Analogamente per il secondo ciclo

si ha

$$\eta_B = 1 - \frac{Q_0^B}{Q_2^B} = 1 - f(T_2, T_0) \quad (5.27)$$

Ora possiamo sempre fare in modo che risulti

$$Q_0^A = Q_0^B$$

regolando opportunamente la prima espansione.

In tal caso, facendo il rapporto fra la 5.26 e la 5.27 si otterrà:

$$\frac{Q_2^B}{Q_1^A} = \frac{f(T_1, T_0)}{f(T_2, T_0)} \quad (5.28)$$

D'altra parte la macchina B può essere fatta funzionare a ciclo invertito. In tal caso la sorgente a temperatura T_0 assorbe (dalla A) e *cede* (alla B) la stessa quantità di calore $Q_0^A = Q_0^B$, ed è come se non intervenisse. Le due macchine equivalgono allora ad un'unica macchina $C = A + B$ che assorbe il calore Q_1^B dalla sorgente a temperatura T_1 cede il calore Q_2^B alla sorgente a temperatura T_2 e fornisce il lavoro $L_C = L_A - L_B$. Per tale macchina composta deve aversi

$$1 - \eta_C = f(T_1, T_2) = \frac{Q_2^B}{Q_1^A} \quad (5.29)$$

che confrontata con la 5.28 fornisce:

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1, T_0)}{f(T_2, T_0)}$$

che è, appunto, la 5.25. Siamo ora in condizione di usare la funzione universale

$$f(T, T_0) = 1 - \eta(T, T_0) \quad (5.30)$$

per misurare la temperatura. Notiamo subito che la f deve essere un numero puro, e pertanto la funzione deve essere omogenea di grado zero nella temperatura. Notiamo inoltre che se $T \rightarrow T_0$ il rendimento deve tendere a zero (per il secondo principio), per cui la f deve tendere ad 1. Viceversa l'esperienza mostra che, maggiore è la differenza di temperatura maggiore è il rendimento. Possiamo cioè dire che se $T \rightarrow \infty$ il rendimento deve tendere ad 1 e quindi la f deve tendere a zero. La più semplice forma funzionale che soddisfa tali requisiti è la seguente:

$$f(T, T_0) = \frac{T_0}{T} \quad (5.31)$$

Useremo allora la 5.31 per definire la temperatura termodinamica assoluta. In altre parole scegliamo quella particolare scala termometrica per la quale la funzione universale $f(T, T_0)$ assume la forma semplice 5.31.

Con questa scelta la 5.28 assume la forma

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (5.32)$$

ossia: “il rapporto fra i calori ceduti ed assorbiti in un ciclo reversibile di Carnot è pari al rapporto fra le temperature termodinamiche assolute delle rispettive sorgenti”. In tal modo, fissata una temperatura arbitraria come origine della scala, le misure di temperatura si riducono a misure di quantità di calore: il nostro termometro è la macchina di Carnot.

5.7 La definizione dell'Entropia a partire dal ciclo di Carnot.

La 5.32 banalmente può essere scritta sotto la forma:

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Possiamo decidere di considerare le quantità di calore come quantità algebriche (positive se il calore è assorbito dal sistema, negative in caso contrario). Con tale convenzione la precedente relazione diventa:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (5.33)$$

Consideriamo ora un generico sistema termodinamico che compie una generica trasformazione ciclica S . Nel corso di questa trasformazione il sistema scambierà calore con l'ambiente. Sia δQ il calore scambiato in un tratto infinitesimo di trasformazione, e sia T la temperatura dell'ambiente esterno con cui δQ è scambiato.

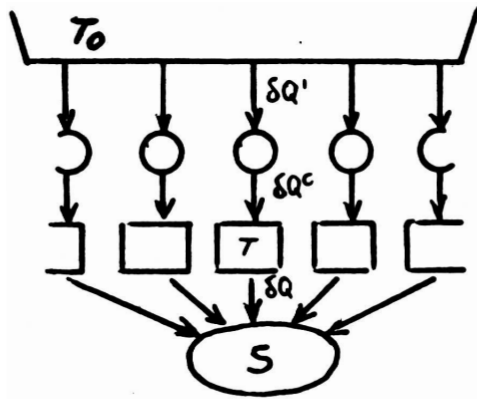


fig.8

Per fissare le idee possiamo supporre che il sistema entra successivamente in contatto con infinite sorgenti termiche le cui temperature differiscano per infinitesimi (tali temperature possono, in generale, essere diverse da quella che, istante per istante, possiede il sistema).

Consideriamo ora un numero infinito di cicli di Carnot (v. fig.8) che lavorano fra un'unica sorgente a temperatura T_0 e le infinite sorgenti con cui il sistema scambia calore. Faremo lavorare tali macchine in modo che ognuna di esse fornisca alla

generica sorgente T il calore che questa cede al sistema (o ne sottragga quello che il sistema cede):

$$\delta Q^c = \delta Q$$

Complessivamente quindi ciascuna delle infinite sorgenti non cede nè assorbe calore. L'insieme di tutte le macchine di Carnot e del sistema costituisce un sistema termodinamico composto che scambia calore con un'unica sorgente a temperatura T_0 , e compie una trasformazione ciclica. Il lavoro L fornito nel ciclo dovrà allora essere eguale, per il 1° principio, al calore complessivamente assorbito dalla sorgente T_0 . Ma per il secondo principio tale lavoro non può essere positivo.

Con riferimento alla fig.8 si ha allora:

$$L = \int \delta Q' \leq 0$$

Ma per ciascun ciclo di Carnot vale la relazione 5.33:

$$\frac{\delta Q'}{\delta Q_C} = \frac{T_0}{T}$$

e quindi

$$\delta Q' = T_0 \frac{\delta Q_C}{T} = T_0 \frac{\delta Q}{T}$$

pertanto

$$L = \int \delta Q' = T_0 \oint_S \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Poiché certamente è $T_0 > 0$ (la temperatura termodinamica assoluta è definita positiva) se ne conclude che

$$\oint_S \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (5.34)$$

l'integrale essendo esteso al ciclo.

Se tale ciclo fosse reversibile, se ne potrebbe invertire il percorso (invertendo nel contempo tutti i cicli di Carnot che sono reversibili), con il che cambierebbe segno δQ e la 5.34 diverrebbe

$$\int_{S(Rev.)} \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

che, dovendo valere insieme alla precedente condurrebbe a concludere

$$\oint_{S(Rev.)} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.35)$$

Si giunge quindi alla conclusione che, per un qualunque ciclo REVERSIBILE, l'integrale esteso al ciclo della quantità $\delta Q/T$ è nullo. Pertanto la

quantità infinitesima $\delta Q/T$ si comporta come un differenziale esatto. Deve cioè esistere una funzione di stato S cui si dà il nome di ENTROPIA, tale che:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.} \quad (5.36)$$

Se ora consideriamo due trasformazioni, che abbiano gli stessi stati iniziale e finale, una reversibile ed una irreversibile (v.fig.9), la trasformazione $AIBRA$ costituirà un ciclo (irreversibile), per cui (cfr. 5.34)

$$\int_{AIBRA} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (5.37)$$

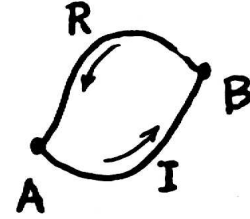


fig.9

D'altra parte si ha:

$$\begin{aligned} \int_{AIBRA} \frac{\delta Q}{T} &= \int_{AIB} \frac{\delta Q}{T} + \int_{BRA} \frac{\delta Q}{T} = \int_{AIB} \frac{\delta Q}{T} - \int_{ARB} \frac{\delta Q}{T} = \\ &= \int_{AIB} \frac{\delta Q}{T} - [S(B) - S(A)] \end{aligned}$$

dato che la trasformazione ARB è reversibile, e per essa vale la 5.36. Confrontando la precedente relazione con la 5.37 si conclude che

$$\int_{AIB} \frac{\delta Q}{T} \leq [S(B) - S(A)]$$

e cioè, in generale:

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

Abbiamo così ritrovato tutte le proprietà dell'entropia stabilite al paragrafo 3.

5.8 Temperatura termodinamica e temperatura Kelvin.

Abbiamo visto nel paragrafo 6 che il “termometro” con cui misurare la temperatura termodinamica assoluta è costituito da una macchina di Carnot. Tuttavia noi sappiamo che una tale macchina è un oggetto puramente ideale (ad es. deve essere reversibile). Inoltre, anche se si costruisse una macchina reale approssimabile ad una macchina di Carnot, il procedimento di misura sarebbe tutt'altro che comodo.

Fortunatamente è possibile dimostrare che la temperatura misurata con la scala Kelvin (e cioè facendo uso delle proprietà dello stato gassoso) coincide con la temperatura termodinamica assoluta. Occorre notare che la scala Kelvin fa uso del cosiddetto “gas perfetto”, che è esso stesso una idealizzazione. Peraltro è sempre possibile lavorare con gas reali che approssimano il comportamento dei gas perfetti o, comunque, tener conto delle differenze.

Nel seguito di questo paragrafo indicheremo con θ la temperatura Kelvin, e con T quella termodinamica.

La temperatura θ è definita dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = R\theta \quad (\text{una mole}) \quad (5.38)$$

Supponiamo ora che un ciclo di Carnot sia compiuto da un gas perfetto. Come sappiamo per un tale sistema l'energia interna dipende solo dalla temperatura e pertanto non varia nel corso delle trasformazioni isoterme. Per il 1° principio, allora, il calore assorbito deve essere eguale al lavoro compiuto (cfr. fig.10):

$$Q_1 = \int_{AB} \delta L = \int_{AB} p dV = \int_A^\theta \frac{R\theta_1}{V} dV = R\theta_1 \log \frac{V_B}{V_A}$$

Analogamente

$$Q_2 = R\theta_2 \log \frac{V_C}{V_D}$$

Pertanto

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \frac{\log(V_B/V_A)}{\log(V_C/V_D)} \quad (5.39)$$

D'altra parte A e D così come B e C stanno lungo una trasformazione adiabatica; per un gas perfetto sussiste allora la relazione (cfr. 4.32)

$$pV^\gamma = \text{cost.} \quad (\gamma = \frac{C_p}{C_v})$$

che, usando la 5.38 può scriversi, essendo $p = R\theta/V$

$$\theta V^{\gamma-1} = \text{cost.}$$

Nel nostro caso

$$\begin{aligned} \theta_1 V_A^{\gamma-1} &= \theta_2 V_D^{\gamma-1} \\ \theta_1 V_B^{\gamma-1} &= \theta_2 V_C^{\gamma-1} \end{aligned}$$

ossia, facendo il rapporto, ed estraendo la radice $\gamma - 1$ -esima:

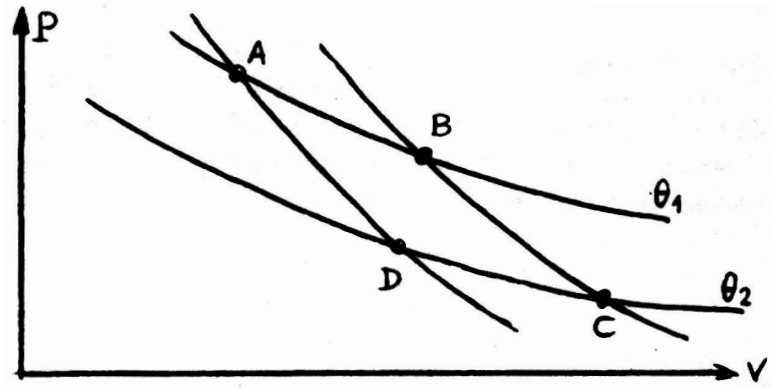


fig.10

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

di conseguenza la 5.39 si riduce a:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad (5.40)$$

D'altra parte, per qualunque ciclo di Carnot deve valere la relazione

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

che confrontata con la precedente fornisce:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad (5.41)$$

che mostra come la temperatura termodinamica assoluta coincide con la temperatura Kelvin, a meno di un fattore costante di proporzionalità che può essere posto eguale ad uno scegliendo per entrambe le scale la stessa origine.

E IL SECONDO PRINCIPIO NELLA FORMULAZIONE ASSIOMATICA DI CARATHEODORY.

E.1 Forme Pfaffiane e fattori integranti.

Prende il nome di “Pfaffiana” ad n variabili, una forma infinitesima del tipo:

$$\delta\phi = \varphi_1(x_1, \dots, x_n)dx_1 + \varphi_2(x_1, \dots, x_n)dx_2 + \dots + \varphi_n(x_1, \dots, x_n)dx_n \quad (\text{E.1})$$

dove $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ sono funzioni continue degli n argomenti $x_1, x_2, \dots, x_n$. Una tale forma rappresenta una quantità infinitesima, ma, in generale non è un differenziale esatto.

Il differenziale esatto di una funzione $F(x_1, \dots, x_n)$ è infatti una forma del tipo particolare:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n \quad (\text{E.2})$$

in cui, cioè, i coefficienti della forma sono le derivate parziali dell'unica funzione F .

Affinché la pfaffiana [E.1](#) sia un differenziale esatto dovrebbe esistere una funzione $G(x_1, \dots, x_n)$ tale che

$$\varphi_i(x_1, \dots, x_n) \equiv \frac{\partial G}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{E.3})$$

Come già accennato nell'appendice C.2 del cap.3, la condizione [E.3](#), con l'aiuto del teorema di Schwartz, può essere posta sotto la forma simbolica

$$\text{rot}\vec{\varphi} = 0 \quad (\text{E.4})$$

essendo $\vec{\varphi}$ un vettore n /dimensionale le cui componenti sono i coefficienti φ_i della forma E.1. In questo senso la funzione scalare G assume il ruolo di “potenziale”:

$$\vec{\varphi} = \text{grad } G \quad (\text{E.5})$$

che sintetizza le n relazioni scalari E.3.

Se la pfaffiana E.1 è un differenziale esatto, e cioè se le E.4, E.5 sono soddisfatte, è possibile definire nello spazio n /dimensionale $x_1, x_2, \dots, x_n$ delle superfici (varietà ad $n - 1$ dimensioni) mediante le equazioni:

$$G(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{cost} \quad (\text{E.6})$$

che sarebbero le “superfici equipotenziali”. La caratteristica di tali superfici è, che se si considera una qualunque linea ℓ tutta giacente su una di esse, lungo tale linea risulta

$$\int_{\ell} \delta\phi = 0$$

Infatti, usando sempre il formalismo vettoriale, potrà scriversi:

$$\delta\phi = \varphi_1 dx_1 + \varphi_2 dx_2 + \dots + \varphi_n dx_n = \vec{\varphi} \cdot d\vec{\ell}$$

D'altra parte $\vec{\varphi} = \text{grad } G$, è ortogonale alla superficie equipotenziale su cui giace $d\vec{\ell}$, per cui ne risulta $\delta\phi = 0$.

Viceversa se lungo una linea ℓ risulta sempre $\delta\phi = 0$, allora tale linea giace tutta su una superficie equipotenziale.

In altre parole, una caratteristica delle forme differenziali esatte è che i percorsi lungo i quali le forme stesse si annullano si dispongono su superfici, e l'insieme di tali superfici può essere messo in relazione con un parametro (la costante della E.6).

Considerato un generico punto dello spazio $x_1^o, x_2^o, \dots, x_n^o$, se si impone la condizione $\delta\phi = 0$ ci si potrà muovere solo sulla superficie equipotenziale passante per tale punto:

$$G(x_1, x_2, \dots, x_n) = G(x_1^o, x_2^o, \dots, x_n^o)$$

mentre ogni altro punto, prossimo quanto si vuole al primo, *ma non appartenente a detta superficie*, risulterà inaccessibile con un percorso lungo il quale sia $\delta\phi = 0$.

Questa proprietà di “inaccessibilità” che si è visto valere per le forme differenziali esatte, vale anche per talune pfaffiane che non lo sono. In tal caso però si può dimostrare che deve esistere una funzione $\lambda(x_1, \dots, x_n)$ tale che la forma pfaffiana

$$\delta\phi' = \lambda\delta\phi \quad (\text{E.7})$$

sia un differenziale esatto. In altre parole, se una forma pfaffiana $\delta\phi$ gode della proprietà di inaccessibilità, (ossia se, dato un generico punto esistono in ogni suo intorno punti inaccessibili con percorsi lungo i quali la forma si annulla) allora o la forma è un differenziale esatto, o esiste un fattore integrante λ , che la rende tale.

In questo caso i coefficienti della forma dovranno soddisfare una condizione meno stringente della E.4. Se infatti λ è fattore integrante, in luogo della E.5 avremo:

$$\lambda\vec{\varphi} = \text{grad} G$$

Prendiamo il rotore d'ambo i membri, e ricordiamo che $\text{rot} \cdot \text{grad}$ è identicamente nullo, e che $\text{rot}(\lambda\vec{\varphi}) = \text{grad}\lambda \wedge \vec{\varphi} + \lambda\text{rot}\vec{\varphi}$. Si otterrà

$$\text{grad}\lambda \wedge \vec{\varphi} + \lambda\text{rot}\vec{\varphi} = 0$$

Ora il vettore $\text{grad}\lambda \wedge \vec{\varphi}$ è ortogonale a $\vec{\varphi}$. Se quindi moltiplichiamo scalarmente la precedente relazione per $\vec{\varphi}/\lambda$ otterremo:

$$\vec{\varphi} \text{rot} \vec{\varphi} = 0 \tag{E.8}$$

che è la condizione cui devono soddisfare i coefficienti della forma perché questa ammetta un fattore integrante.

Il punto fondamentale della dimostrazione che la proprietà di inaccessibilità comporta l'esistenza di un fattore integrante consiste nello stabilire che la proprietà di inaccessibilità comporta la esistenza di una famiglia parametrizzabile di superfici sulle quali si dispongono le linee lungo le quali la forma si annulla. La dimostrazione rigorosa di questo punto comporta alcune difficoltà di ordine matematico. Noi qui esporremo un argomento meno rigoroso, ma più intuitivo.

Si pensi di aver costruito una superficie S passante per un generico punto P tale che per qualunque linea ℓ giacente su essa risulti

$$\int_{\ell} \delta\phi = 0$$

Una tale superficie, intesa come varietà ad $n - 1$ dimensioni, è sempre costruibile. Basterà ad es. considerare una linea λ_1 passante per P lungo la quale sia $\delta\phi = 0$. Si considererà allora il piano $x_1 = \text{cost.}$ e sia Q l'intersezione di tale piano con λ_1 . Si costruirà allora la linea λ_2 passante per Q e giacente sul piano, tale che lungo essa sia ancora $\delta\phi = 0$. Al variare del piano $x_1 = \text{cost.}$, l'insieme delle linee λ_2 descriverà una varietà bidimensionale che gode della richiesta proprietà. Si considererà allora il piano $x_2 = \text{cost.}$, e si procederà in maniera analoga. Considerando successivamente i piani

$x_3 = cost$, $x_4 = cost...$ etc. si perverrà infine alla costruzione della richiesta varietà $n - 1$ dimensionale.

Allora se per la pfaffiana data vale il principio di inaccessibilità, esisteranno comunque vicini a $\underline{P}$ e da una parte e dall'altra della superficie, punti inaccessibili da $\underline{P}$ con percorsi per i quali sia $\delta\phi = 0$. Sia K uno di tali punti, infinitamente vicino a $\underline{P}$. La superficie S' passante per K e dotata delle stesse proprietà della S non potrà mai intersecare la S altrimenti K sarebbe accessibile da $\underline{P}$. Pertanto le superfici luogo delle linee su cui $\delta\phi = 0$ sono ben distinte l'una dall'altra e per ciascun punto ne passa una e una sola.

Esse costituiscono quindi una famiglia parametrizzabile, descrivibile cioè per mezzo di una opportuna funzione G attraverso l'equazione:

$$G(x_1, x_2, \dots, x_n) = cost \quad (\text{E.9})$$

La [E.9](#), differenziata, fornisce:

$$dG = \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial x_i} dx_i = 0 \quad (\text{su } S) \quad (\text{E.10})$$

Inoltre, per costruzione, su S è anche $\delta\phi = 0$, e cioè

$$\delta\phi = \sum_{i=1}^n \varphi_i(x_1, \dots, x_n) dx_i = 0 \quad (\text{su } S) \quad (\text{E.11})$$

Dovendo valere simultaneamente tali reazioni possono anche scriversi:

$$\sum_{i=1}^n \left(\varphi_i - \lambda \frac{\partial G}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \quad (\text{su } S) \quad (\text{E.12})$$

essendo $\lambda(x_1, \dots, x_n)$ una generica funzione delle variabili assegnate. Occorre ora riflettere che nella [E.12](#) le variabili dx_i *non sono arbitrarie*, essendo vincolate a restare sulla superficie $G = cost$.

Si può allora usare l'equazione stessa per eliminare una (p.es. x_1) delle variabili.

D'altra parte si può approfittare dell'arbitrarietà di λ per rendere

$$\varphi_1 - \lambda \frac{\partial G}{\partial x_1} = 0$$

Poiché poi le restanti $n - 1$ variabili sono ora completamente indipendenti, il verificarsi della [E.12](#) (con la sommatoria estesa da 2 ad n) implica l'annullarsi dei coefficienti dei differenziali. In definitiva si avrà:

$$\varphi_i - \lambda \frac{\partial G}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{E.13})$$

Consideriamo ora una *qualunque* l , lungo la quale *non sia* necessariamente $\delta\phi = 0$. Usando la E.13 si potrà scrivere:

$$\delta\phi = \sum_{i=1}^n \varphi_i dx_i = \lambda \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial x_i} dx_i = \lambda dG \quad (\text{E.14})$$

che mostra come $\delta\phi/\lambda = dG$ sia un differenziale esatto. Dunque la forma pfaffiana $\delta\phi$, per la quale vale il principio di inaccessibilità ammette, in conseguenza, un fattore integrante $(1/\lambda)$; esiste cioè una funzione G il cui differenziale è proprio pari alla pfaffiana data, a meno di un fattore, funzione delle variabili date.

E.2 Il principio di Caratheodory.

Il secondo principio della termodinamica, nella formulazione di Caratheodory si enuncia come segue:

“Dato un generico stato termodinamico, in ogni suo intorno esistono stati irraggiungibili adiabaticamente da quello”.

Si vede subito, in base a quanto esposto nel paragrafo E.1 che, in conseguenza di tale principio, la quantità infinitesima di calore δQ che un sistema scambia nel corso di una generica trasformazione, sebbene non sia essa stessa un differenziale esatto, ammette un fattore integrante che la rende tale.

Infatti, se $x_1, \dots, x_n$ indicano ora le variabili di stato, $\delta Q(x_1, \dots, x_n)$ è una forma pfaffiana che, in generale, non è un differenziale esatto. Il principio di inaccessibilità comporta però l'esistenza di un fattore integrante. In analogia con la E.14 potremo cioè scrivere

$$\delta Q = \lambda dG \quad (\text{E.15})$$

Dimostreremo ora che λ (che, in generale, è una funzione delle n variabili di stato $x_1, \dots, x_n$) è una funzione universale della sola temperatura. Consideriamo, a tale scopo, due sistemi termodinamici, in equilibrio termico, e sia T la temperatura, comune ai due sistemi. Indicheremo con λ_1 e λ_2 e con G_1 e G_2 le già definite funzioni, relative ai due sistemi, di modo che gli scambi infinitesimi di calore, per ciascuno di essi, potranno essere posti sotto la forma:

$$\begin{aligned} \delta Q_1 &= \lambda_1 dG_1 \\ \delta Q_2 &= \lambda_2 dG_2 \end{aligned}$$

L'insieme dei due sistemi costituisce un sistema termodinamico (composto), per il quale scriveremo:

$$\delta Q = \lambda dG$$

D'altra parte deve essere:

$$\lambda dG = \delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = \lambda_1 dG_1 + \lambda_2 dG_2$$

e cioè

$$dG = \frac{\lambda_1}{\lambda} dG_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} dG_2 \quad (\text{E.16})$$

Possiamo ora assumere che la temperatura T e le funzioni G_1 (o G_2) costituiscono due delle n variabili di stato. In altre parole sceglieremo come variabili di stato per il primo sistema T_1 , G_1 ed altre $n - 2$ variabili e per il secondo T_2 , G_2 ed altre $n - 2$.

Con questa scelta si vede subito dalla E.16 che G risulta essere funzione *solo* di G_1 e di G_2 . In particolare quindi G *non* dipende da T :

$$G = G(G_1, G_2) \quad (\text{E.17})$$

Differenziando tale relazione, e confrontando con la E.16 si ottiene

$$\frac{\partial G}{\partial G_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda} \quad \frac{\partial G}{\partial G_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda}$$

Ovviamente anche tali grandezze potranno dipendere, al più, da G_1 e G_2 soltanto.

Ora λ_1 , come funzione delle variabili di stato del primo sistema, non dipende certo da alcuna variabile di stato del secondo sistema. Pertanto nemmeno λ può dipendere da alcuna variabile del secondo sistema, ad eccezione di G_2 .

Analogamente, poiché λ_2 non dipende dalle variabili del primo sistema, λ non può dipendere nemmeno da alcuna variabile del primo sistema, ad eccezione di G_1 . Naturalmente poiché T è comune ai due sistemi, λ potrà dipendere da tale variabile comune. In definitiva si ha cioè che deve essere:

$$\left. \begin{array}{l} \lambda = \lambda(T, G_1, G_2) \\ \text{e, di conseguenza:} \\ \lambda_1 = \lambda_1(T, G_1) \\ \lambda_2 = \lambda_2(T, G_2) \end{array} \right\} \quad (\text{E.18})$$

Le dipendenze funzionali, inoltre, devono essere tali che la dipendenza dalla temperatura si cancella nei rapporti λ_1/λ e λ_2/λ . Deve cioè essere:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda} \right) = 0 \quad (\text{E.19})$$

Eseguendo la prima derivata si ottiene

$$\frac{\lambda(\partial\lambda_1/\partial T) - \lambda_1(\partial\lambda/\partial T)}{\lambda^2} = 0$$

e cioè, assumendo $\lambda \neq 0$:

$$\frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial T} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T}$$

Analogamente, per il secondo sistema:

$$\frac{1}{\lambda_2} \frac{\partial \lambda_2}{\partial T} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T}$$

Le due precedenti eguaglianze possono anche scriversi:

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \lambda_1 = \frac{\partial}{\partial T} \log \lambda_2 = \frac{\partial}{\partial T} \log \lambda \quad (\text{E.20})$$

Tenuto conto delle E.18 si vede che il primo membro può dipendere solo da G_1 e T ed il secondo solo da G_2 e T , per cui l'eguaglianza è possibile solo se entrambi, e con essi il terzo membro, dipendono in realtà *solo* da T . Si ha cioè in generale:

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \lambda = F(T) \quad (\text{E.21})$$

essendo F una funzione universale della sola temperatura.

Integrando la E.21, e ricordando che in generale λ può dipendere da G , oltre che da T , si ottiene:

$$\lambda = \phi(G) e^{\int F(T) dT}$$

Si può ora definire:

1. La temperatura termodinamica assoluta θ :

$$\theta = C e^{\int F(T) dT} \quad (\text{E.22})$$

con C costante arbitraria, dipendente dalla “ampiezza” che si presceglie per il “grado”.

2. La funzione di stato ENTROPIA:

$$S = \frac{1}{C} \int \phi(G) dG \quad (\text{E.23})$$

Con tali definizioni la E.15 assume la forma familiare:

$$\delta Q = \theta dS$$

che scriveremo (indicando ormai con T la temperatura termodinamica assoluta)

$$\delta Q = T dS$$

E.3 Trasformazioni irreversibili e accrescimento della Entropia.

Si è dimostrato (appendice cap.4, eq. [D.12](#)) che due sistemi, tali che possano scambiarsi energia con un particolare contatto energetico cui corrisponde la coppia di variabili Y (intensiva) ed X (estensiva), sono in equilibrio se e solo se la variabile intensiva Y ha lo stesso valore per entrambi.

Si è d'altra parte rimarcato (cap.3 par.5) come una trasformazione sia reversibile se e solo se il sistema è istante per istante in equilibrio col suo ambiente. Vogliamo ora esaminare insieme queste due circostanze e trarne alcune conseguenze. Considereremo a tal uopo un sistema (1) che possa scambiare energia con un sistema (2) (che ne costituisce lo “ambiente esterno”) attraverso un singolo contatto energetico caratterizzato dalla coppia di variabili X ed Y . In tal caso, indicando con dU_1 la variazione di energia del primo sistema e con dU_2 quella del secondo, dovrà essere:

$$dU_1 = -dU_2$$

ed inoltre, essendo:

$$\begin{aligned} dU_1 &= Y_1 dX_1 \\ dU_2 &= Y_2 dX_2 \end{aligned}$$

si dovrà avere

$$Y_1 dX_1 = -Y_2 dX_2 \quad (\text{E.24})$$

Ora, se la trasformazione è reversibile, dovrà essere $Y_1 = Y_2$ e di conseguenza

$$dX_1 = -dX_2 \quad (\text{E.25})$$

Si ha cioè che la grandezza estensiva X è *conservata* nel corso della trasformazione, insieme a tutte le altre variabili estensive che non intervengono nel processo. Viceversa se la trasformazione è irreversibile, ossia se $Y_1 \neq Y_2$ deve esistere almeno una grandezza estensiva Z (coniugata ad una intensiva K) che non si conserva. In tal caso, infatti, si potrà avere:

$$Y_1 dX_1 = -Y_2 dX_2 + K dZ$$

e potrà valere la [E.25](#) con $Y_1 \neq Y_2$ (ovviamente la grandezza Z potrà essere la stessa X , nel qual caso cade direttamente in difetto la [E.25](#)). La produzione di un certo ammontare della grandezza estensiva Z costituisce una traccia permanente della trasformazione irreversibile.

Ora, questo risultato è del tutto generale; esso cioè deve valere qualunque sia il sistema considerato e qualunque siano le forme d'energia che esso può

scambiare. L'unica grandezza estensiva che può allora giocare il ruolo della Z è l'entropia S .

Ovviamente questo non è un argomento rigoroso, ma serve solo a far vedere come possono, in qualche modo, giustificarsi le proprietà dell'entropia quali sono state postulate al par.3 di questo cap.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 5

Per una discussione sulla irreversibilità si veda:

M.BORN, Filosofia naturale della causalità e del caso, op.cit. Ivi è anche discusso sinteticamente l'approccio assiomatico di Caratheodory.

Analoghe discussioni si troveranno in A.B.Pippard; Classical Thermodynamics; op.cit.

Uno svolgimento assiomatico rigoroso è contenuto in P.T. Landsberg; Thermodynamics; Interscience Pub. NewYork. London, 1961.

L'introduzione assiomatica dell'entropia, come da noi svolta, è adottata in E.A.Guggenheim; Termodinamica; Ed.Scientifiche Einaudi, 1952.

Per il punto di vista storico si veda anche L.Tisza Generalized Thermodynamics, op.cit.

6 I POTENZIALI TERMODINAMICI

6.1 Generalità

Nello studio della termodinamica assumono particolare importanza certe funzioni di stato che prendono il nome di POTENZIALI TERMODINAMICI. La loro utilità scaturisce, fra l'altro da due tipi di considerazioni, che qui brevemente riportiamo.

Si è già più volte ripetuto che nè il lavoro, nè il calore scambiato, sono funzioni di stato. Il loro ammontare dipende cioè dalla particolare trasformazione, oltre che dagli stati iniziale e finale. Una volta però che il tipo di trasformazione sia stato precisato, tali quantità si comportano, in un certo senso, come funzioni di stato (cfr. la fine del par.7 cap.3). Si è ad esempio già visto come il lavoro adiabatico coincide con la variazione dell'energia interna (cap.4, par.2). Analogamente la stessa variazione dell'energia interna coincide col calore scambiato nel corso di trasformazioni isocore.

Si capisce quindi come presenti interesse il ricercare a quali funzioni di stato si riducano quelle grandezze fisicamente e praticamente importanti, quali il lavoro e il calore, lungo particolari trasformazioni.

D'altra parte si è già discusso come l'energia interna, quando sia espressa per mezzo delle sole variabili estensive, acquisti un ruolo predominante sia per la descrizione del sistema che per la caratterizzazione degli stati di equilibrio (appendice al cap.4). Di nuovo appare evidente l'utilità di ricercare quelle funzioni di stato che abbiano le stesse caratteristiche della energia interna, in relazione ad una diversa scelta delle variabili di stato.

Nasce così il concetto di POTENZIALE TERMODINAMICO. Un potenziale termodinamico è, in generale, una funzione di stato. Le sue dimensioni fisiche sono quelle di una energia. In aggiunta, qualora venga espresso mediante una opportuna scelta delle variabili di stato, esso caratterizza completamente il sistema, nel senso che ne determina le equazioni di stato e le condizioni di equilibrio. Nel seguito studieremo quattro potenziali (che sono quelli più comunemente usati), in relazione ad un sistema termodinamico semplice, che possa scambiare con l'esterno energia solo sotto forma di

calore e di lavoro delle forze di pressione, ed in cui sia consentito lo svolgersi di reazioni chimiche.

6.2 L'Energia interna come potenziale termodinamico.

Un sistema termodinamico del tipo cui si è accennato alla fine del paragrafo precedente, sarà caratterizzato dalle seguenti coppie di variabili (una per ciascun tipo di scambio energetico): T, S (relative agli scambi termici), p, V (relative al lavoro delle forze di pressione) μ_i, n_i (relative alle variazioni energetiche connesse con la variazione della quantità n_i della i /esima specie chimica).

Pertanto, se K specie chimiche sono presenti, il 1° principio assumerà la forma (per trasformazioni *reversibili*):

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (6.1)$$

Si è già visto come questa espressione per la variazione di energia interna, suggerisca che tale funzione di stato vada, con maggiore convenienza, espressa per mezzo di tutte e sole le variabili estensive:

$$U = U(S, V, n_i) \quad (6.2)$$

Diremo che l'energia interna è potenziale termodinamico rispetto alla scelta di S, V, n_i come variabili di stato.

Formando il differenziale totale della 6.2 e confrontando con la 6.1 si ottengono le relazioni (già viste all'appendice del cap.4):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -p \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V} = \mu_i \quad (6.3)$$

che forniscono le variabili intensive del sistema, e ne costituiscono le equazioni di stato. Per quanto riguarda la caratterizzazione degli stati di equilibrio, il discorso è più delicato. Nella appendice al cap.4, in riferimento ad un sistema per il quale siano fissate tutte le variabili estensive, si era direttamente assunto che lo stato di equilibrio del sistema fosse caratterizzato dall'essere U minima.

Mostreremo qui che tale assunzione può essere dimostrata come conseguenza del secondo principio. Supponiamo, pertanto, di fissare a prescritti valori tutte le variabili estensive del nostro sistema. Per far ciò dovremo muovere pareti (onde fissare il valore di V), aggiungere o sottrarre specie

chimiche (onde fissare il valore di n_i) e così via. Quando tutte le variabili estensive sono state così fissate, attenderemo che il nostro sistema si porti nel (corrispondente) stato di equilibrio. Si rifletta ora che, perché ciò accada, il sistema compirà una trasformazione che, per essere spontanea, non può che essere *irreversibile*: in altre parole, un sistema le cui variabili estensive siano fissate, e che quindi viene lasciato a se stesso, può giungere all'equilibrio solo attraverso una trasformazione irreversibile. Se infatti il sistema giungesse all'equilibrio attraverso una trasformazione (spontanea) reversibile, se ne potrebbe (altrettanto spontaneamente) allontanare, e ciò è in contrasto con la definizione stessa di stato di equilibrio.

Ciò posto, si è condotti a considerare trasformazioni irreversibili, per le quali, il 1° principio deve essere scritto:

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (6.4)$$

mentre il secondo principio richiede che sia:

$$TdS \geq \delta Q \quad (6.5)$$

Pertanto, per trasformazioni irreversibili

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (6.6)$$

che, nel caso di variabili estensive fissate ($dS = dV = dn_i = 0$) si riduce a

$$dU \leq 0 \quad (6.7)$$

ossia, nel corso dell'avvicinamento all'equilibrio, l'energia interna può solo diminuire. Dunque lo stato di equilibrio, per fissate variabili estensive, è caratterizzato da un minimo dell'energia interna, come già si era assunto: È questa circostanza che permette appunto di affermare che la U è potenziale termodinamico per le variabili estensive S , V ed n_i . Si noti che l'ipotesi fatta di fissare tutte le variabili estensive del sistema, sebbene teoricamente utile e giustificata, è in pratica difficilmente realizzabile. In particolare, per quanto riguarda l'entropia, poiché tale grandezza è continuamente creata nel corso di processi irreversibili, il mantenerla costante “richiederebbe un continuo intervento dall'esterno. Facciamo un esempio che chiarirà anche il risultato prima ottenuto.

Consideriamo (fig.1) il fluido contenuto in un recipiente il cui volume sia portato bruscamente da un valore V_1 a un valore V_2 che resta così fissato

e costante. In questo istante il sistema possiede una certa energia interna U . Esso, d'altra parte, non è in equilibrio: Nel suo interno vi sono moti macroscopici che man mano vanno attenuandosi, mentre la loro energia viene irreversibilmente dissipata, trasformandosi in calore (Si noti che in questo processo l'energia interna *non varia*: si ha solo una redistribuzione di energia dai gradi di libertà macroscopici a quelli microscopici).

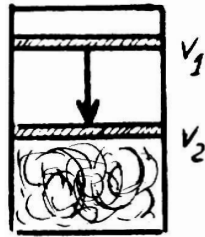


fig.1

Nel contempo ha luogo un aumento di entropia. Se vogliamo che questa resti fissata, dobbiamo sottrarre al sistema l'entropia che man mano si crea, per es. sottraendo *reversibilmente* calore al sistema. Ma tale sottrazione di calore implica una diminuzione di energia interna, conformemente al 1° principio. Alla fine la energia interna relativa al (nuovo) stato di equilibrio sarà $U' < U$ (vedi schema di fig.2).

Ovviamente è molto più facile isolare adiabaticamente il sistema che non mantenerne costante la entropia. In questo caso ci si ferma al terzo stadio (cfr. fig.2): l'energia interna è restata costante, mentre l'entropia è aumentata. Ciò può vedersi del resto facilmente dalle 6.4 e 6.5 con $\delta Q = 0$: Per un sistema in cui si fissano tutte le variabili estensive, *meno l'entropia*, e che sia adiabaticamente isolato, la condizione di equilibrio è *che sia massima l'entropia*.

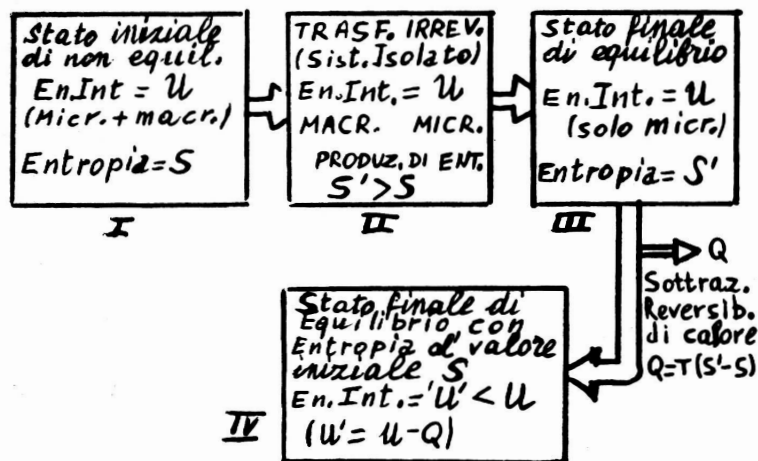


fig.2

6.3 Il potenziale termodinamico ENERGIA LIBERA

Mentre è difficile fissare il valore dell'entropia per un sistema, è relativamente più facile fissare il valore della temperatura. Ciò suggerisce la convenienza di scegliere come variabili indipendenti di un sistema, tutte le variabili estensive meno l'entropia e, in luogo di questa, scegliere la temperatura: le nostre variabili saranno quindi T, V, n_i .

Ci proponiamo di determinare quale funzione di stato sia potenziale termodinamico per tali variabili. Consideriamo perciò la funzione di stato:

$$F = U - TS \quad (6.8)$$

e facciamone il differenziale totale

$$dF = dU - TdS - SdT$$

ma poiché

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

sostituendo si ha

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (6.9)$$

Se ora supponiamo di esprimere la F per mezzo appunto delle variabili T, V, n_i :

$$F = F(T, V, n_i) \quad (6.10)$$

facendo il differenziale si ottiene:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V} dn_i \quad (6.11)$$

che confrontata con la 6.9 fornisce

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV = -p \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V} = \mu_i \quad (6.12)$$

Dunque la F , espressa per mezzo delle variabili T, V, n_i , fornisce, attraverso le sue derivate parziali, le variabili ad esse coniugate S, p, μ_i . La F , cioè, si comporta rispetto alla scelta di T, V, n_i come si comportava la U rispetto alla scelta S, V, n_i . Di nuovo le 6.12 costituiscono equazioni di stato per il sistema.

Per quanto riguarda gli stati di equilibrio, con un ragionamento analogo a quello visto nel paragrafo precedente, si perviene a scrivere, per trasformazioni irreversibili

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (6.13)$$

Se pertanto un sistema, per il quale siano stati fissati i valori di T, V, n_i evolve verso l'equilibrio, non può che essere $dF \leq 0$. Dunque per un tale sistema, lo stato di equilibrio è caratterizzato dall'essere minima la funzione F testè definita.

Tale funzione è quindi proprio il potenziale termodinamico cercato. Esse prende il nome di Energia libera di Helmholtz.

6.4 Altri potenziali termodinamici: Entalpia e funzione di Gibbs.

Seguendo il procedimento testè indicato, considereremo ora la seguente scelta di variabili:

$$S, p, n_i$$

in cui cioè si considera la pressione p in luogo del volume V .

Costruiamo allora la funzione di stato ENTALPIA

$$H = U + pV \quad (6.14)$$

differenziando si ha

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (6.15)$$

e sostituendo l'espressione del dU si ottiene:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (6.16)$$

Se pertanto si assume

$$H = H(S, p, n_i) \quad (6.17)$$

si ricava, come prima:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p} = \mu_i \quad (6.18)$$

Con ragionamenti analoghi a quelli visti prima, si ricava inoltre che lo stato di equilibrio di un sistema per cui si siano fissati i valori di S, p, n_i , è caratterizzato dall'essere H minima. Dunque la entalpia è potenziale termodinamico per tale scelta di variabili.

Consideriamo infine come variabili indipendenti

$$T, p, n_i$$

in cui sia l'entropia che il volume sono state sostituite dalle corrispondenti intensive: temperatura e pressione.

Costruiremo allora la FUNZIONE DI GIBBS:

$$G = U + pV - TS$$

che, differenziata, fornisce

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

ossia, sostituendo l'espressione di dU :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (6.19)$$

Se si assume

$$G = G(T, p, n_i) \quad (6.20)$$

si ottiene

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p} = \mu_i \quad (6.21)$$

Si ha inoltre che, all'equilibrio, G è minima per quei sistemi in cui si siano fissati i valori di T, p, n_i . La funzione di Gibbs è dunque potenziale termodinamico per tale scelta di variabili.

6.5 Riepilogo. Le equazioni di Maxwell.

Riportiamo qui di seguito uno schema riassuntivo delle quattro funzioni testè presentate:

VARIABILI (Oltre n_i)	POTENZIALE TERMODINAMICO	EQUAZIONI DI STATO CHE NE DERIVANO
S, V	U	$(\partial U / \partial S)_V = T \quad (\partial U / \partial V)_S = -p$
T, V	F=U-TS	$(\partial F / \partial T)_V = -S \quad (\partial F / \partial V)_T = -p$
S, p	H=U+PV	$(\partial H / \partial S)_p = T \quad (\partial H / \partial p)_S = V$
T, p	G=U+pV-TS=H-TS	$(\partial G / \partial T)_p = -S \quad (\partial G / \partial p)_T = V$

Come si è detto, le derivate parziali di un potenziale rispetto a ciascuna delle sue variabili, forniscono l'espressione delle variabili a quelle coniugate (nel senso degli scambi energetici). Se si eseguono le derivate seconde miste e si usa il teorema di Schwartz si ottengono alcune interessanti relazioni note come "Equazioni di Maxwell".

Come è noto dall'analisi, il teorema di Schwartz afferma l'identità delle derivate seconde miste: se si ha una funzione di più variabili $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$, allora:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_i}$$

Cominciamo con l'applicare tale teorema alla energia interna U , scrivendo

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

ma si è già visto che $(\partial U / \partial V)_S = -p$ e che $(\partial U / \partial S)_V = T$; per cui la precedente relazione si scriverà:

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} \quad (6.22)$$

Nei confronti dell'entalpia H , potremo scrivere:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}$$

e poiché $(\partial H / \partial p)_S = V$ e $(\partial H / \partial S)_p = T$, otteniamo

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S} \quad (6.23)$$

Per l'energia libera F si avrà:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

e poiché $(\partial F / \partial V)_T = -p$ e $(\partial F / \partial T)_V = -S$, avremo

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} \quad (6.24)$$

Infine per quanto riguarda la funzione di Gibbs G avremo:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$$

e poiché $(\partial G/\partial p)_T = V$ e $(\partial G/\partial T)_p = -S$, otteniamo:

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T} \quad (6.25)$$

Le relazioni 6.22, 6.23, 6.24 e 6.25 costituiscono le equazioni di Maxwell, relative ai quattro potenziali termodinamici studiati. Vedremo nei prossimi paragrafi l'utilità e il significato di tali relazioni.

6.6 Coefficienti calorimetrici di un fluido

Continueremo, per semplicità, ad occuparci di un sistema termodinamico che può scambiare energia solo sotto forma di calore e lavoro delle forze di pressione. In tal caso due sole variabili sono sufficienti a descrivere il sistema, e si potrà scegliere (a seconda della particolare situazione fisica in cui ci si trova) una delle quattro coppie dianzi indicate¹. In pratica difficilmente si sceglierà l'entropia S come variabile di stato, data la difficoltà di misurarla e controllarla. Inoltre, usualmente, si potrà usare anche la coppia p, V come variabili di stato (cfr. i commenti fatti alla fine del par.6, cap.3). In concreto quindi si sceglierà una delle tre seguenti coppie:

$$1) T, V \qquad 2) T, p \qquad 3) p, V \quad (6.26)$$

In generale la quantità infinitesima di calore scambiata δQ sarà una forma infinitesima, che assumerà una delle seguenti tre forme a seconda della particolare coppia di variabili prescelta:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= \varphi_1(T, V)dT + \varphi_2(T, V)dV & (a) \\ \delta Q &= \Psi_1(T, V)dT + \Psi_2(T, V)dV & (b) \\ \delta Q &= \rho_1(T, V)dT + \rho_2(T, V)dV & (c) \end{aligned} \right\} \quad (6.27)$$

Le sei funzioni $\varphi_1, \varphi_2; \Psi_1, \Psi_2; \rho_1, \rho_2$, costituiscono i coefficienti calorimetrici del fluido, e ne definiscono il comportamento termodinamico. Esaminiamo il loro significato.

Dalla 6.27 a) si rileva che, fornendo calore al sistema a *volume costante* ($dV = 0$), varia la temperatura, secondo il coefficiente φ_1 . Quest'ultimo dunque non è altro che il calore specifico a volume costante:

$$\varphi_1 \equiv C_V \quad (6.28)$$

¹È sottinteso che la variabile estensiva n (n° di moli) deve sempre essere assegnata.

Con analogo ragionamento si giunge all'identificazione:

$$\Psi_1 \equiv C_P \quad (6.29)$$

Se ora pensiamo di mantenere costante la temperatura, e facciamo variare il volume, il fluido dovrà scambiare calore col termostato. La φ_2 rappresenta pertanto il coefficiente relativo a tale scambio (si noti che se il fluido fosse un gas perfetto, per il quale $U = U(T)$, e $dU = C_V dT$, risulterebbe $\varphi_2 \equiv p$). Analogamente Ψ_2 rappresenta il coefficiente relativo al calore che deve essere scambiato per far variare la pressione a temperatura costante (coefficiente termico di compressione).

Infine i coefficienti ρ_1 e ρ_2 sono da porsi in relazione coi calori scambiati in seguito a variazioni di pressione (a volume costante) e a variazioni di volume (a pressione costante). I sei coefficienti calorimetrici così introdotti non sono, ovviamente, indipendenti fra loro. Infatti le tre espressioni per il δQ devono essere equivalenti fra loro, e ciò comporta l'esistenza di certe relazioni fra i sei coefficienti. L'uso delle leggi termodinamiche condurrà, inoltre ad altre relazioni.

Così, ad esempio, considerata la forma 6.27 (a):

$$\delta Q = \varphi_1 dT + \varphi_2 dV$$

si può passare alla coppia di variabili p e V , scrivendo:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

per cui

$$\delta Q = \varphi_1 \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left[\varphi_1 \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \varphi_2 \right] dV$$

che, confrontata con la 6.27 (c) fornisce:

$$\begin{cases} \rho_1 = \varphi_1 \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \\ \rho_2 = \varphi_1 \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \varphi_2 \end{cases} \quad (6.30)$$

Si può procedere in maniera analoga con le altre espressioni del δQ , e in definitiva si trovano seguenti relazioni:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \frac{C_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} & \rho_2 &= \frac{C_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \\ \Psi_1 &= \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} & \Psi_2 &= -\frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \end{aligned} \right\} \quad (6.31)$$

ove si è fatto uso delle 6.28 e 6.29.

Vediamo ora quali relazioni derivano dall'applicazione delle leggi della termodinamica. Supponiamo di avere scelto T e V come variabili indipendenti. Allora il 1° principio

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

si scriverà, usando la 6.27 (a); e l'espressione $\delta L = pdV$

$$dU = C_V dT + (\varphi_2 - p)dV \quad (6.32)$$

mentre per l'espressione della variazione infinitesima di entropia (2° principio) avremo, essendo $dS = \delta Q/T$ (Trasf.rev.):

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\varphi_2}{T} dV \quad (6.33)$$

Poiché dU è un differenziale esatto, deve essere (sempre per il teorema di Schwartz):

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(\varphi_2 - p)}{\partial T}\right)_V$$

e poiché anche dS è un differenziale esatto, sarà anche:

$$\left(\frac{\partial \frac{C_V}{T}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{\varphi_2}{T}}{\partial T}\right)_V$$

Sviluppando i calcoli si ottiene dalla prima:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6.34)$$

e dalla seconda:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_V - \frac{\varphi_2}{T} \quad (6.35)$$

che confrontate forniscono la relazione:

$$\varphi_2 = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (6.36)$$

Ancora, derivando rispetto alla temperatura, a volume costante:

$$\left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

e confrontando con la 6.34, si ottiene un'altra relazione:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (6.37)$$

Procedendo in maniera analoga con diverse scelte per le variabili di stato, possono ottenersi altre relazioni, da aggiungere alle 6.31:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_2 &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V & \Psi_2 &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V & \left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \end{aligned} \right\} \quad (6.38)$$

Nel paragrafo successivo vedremo il significato fisico delle relazioni ottenute, e la loro importanza.

6.7 Coefficienti elastici di un fluido.

Il modo con cui le variabili meccaniche di un fluido, p e V , sono legate fra loro e con la temperatura T , viene descritto per mezzo di opportuni coefficienti elastici che sono:

1. Il coefficiente di dilatazione α , che si riferisce alle variazioni di volume (a pressione costante) subite da un corpo al variare della temperatura (cfr. par.7, cap.1):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.39)$$

2. L'analogo coefficiente con cui varia la pressione al variare della temperatura, a volume costante

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (6.40)$$

3. Il coefficiente di compressibilità isoterma χ_T , che lega le variazioni di volume a quelle di pressione, a temperatura costante:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (6.41)$$

4. L'analogo coefficiente, relativo a sistemi isolati, ossia il coefficiente di compressibilità adiabatico (isoentropico):

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (6.42)$$

Il confronto fra queste definizioni, e le relazioni 6.31 e 6.38 permette di scrivere le seguenti formule:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_2 &= pT\beta & \Psi_2 &= -VT\alpha \\ C_P &= C_V = pVT\alpha\beta = p^2VT\chi_T = TV\frac{\alpha^2}{\chi_T} \end{aligned} \right\} \quad (6.43)$$

che legano coefficienti calorimetrici e coefficienti elastici.

Fra l'altro, dall'ultima relazione si ritrova, in generale, il risultato che $C_P > C_V$. Infatti sia T che V sono definite positive. Inoltre è certo $\alpha^2 > 0$. Infine anche $\chi_T > 0$, dato che un aumento di pressione corrisponde ovviamente ad una diminuzione di volume. Ne consegue che $C_P - C_V > 0$.

Per quanto riguarda infine il coefficiente di compressibilità isoentropica, poiché esso si riferisce ad una trasformazione che avviene senza scambio di calore, usando la 6.27 (c) dovremo scrivere:

$$\rho_1 dp + \rho_2 dV = 0 \quad (S=\text{cost.})$$

e pertanto

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = V\chi_S$$

inoltre dalle prime due relazioni 6.31 si ottiene anche:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{C_V}{C_P} \frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial p/\partial T)_V} = -\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

dove si è indicato, al solito, con γ il rapporto C_p/C_V , e si è fatto uso della relazione generale fra le derivate parziali:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$$

Si ottiene così l'importante relazione fra i coefficienti di compressibilità:

$$\boxed{\chi_T = \gamma \chi_S} \quad (6.44)$$

nota come formula di REECH.

Una importante applicazione della 6.44 è la seguente: consideriamo, in un piano p, V , due curve, rappresentanti l'una una trasformazione isoterma, l'altra una trasformazione adiabatica, che si intersecano (fig.3). Le pendenze di tali curve sono date dai rispettivi coefficienti angolari

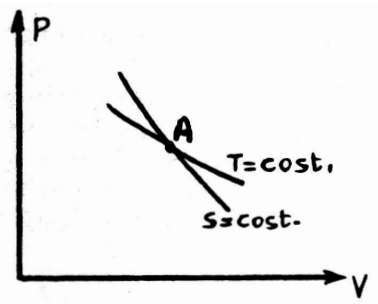


fig.3

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

e cioè, rispettivamente, $-V_{\chi T}$ e $-V_{\chi S}$. Tali coefficienti stanno dunque nel rapporto γ (cfr. 6.44) e poiché $C_p > C_V$, risulta $\gamma > 1$. Di conseguenza le linee adiabatiche hanno sempre una pendenza maggiore di quelle isoterme: questa circostanza, fra l'altro, rende appunto realizzabile un ciclo del tipo del ciclo di Carnot.

6.8 Equilibrio termodinamico e stabilità.

Nel par.2 di questo capitolo si è stabilito che un sistema termodinamico per il quale si siano fissate tutte le variabili estensive sarà in equilibrio (stabile) se l'energia interna è minima. Supponiamo ora di suddividere il sistema in due sub-sistemi, aventi la stessa massa, ciascuno dei quali occupi un volume (fissato) pari a metà del volume totale. Qualunque trasformazione (reversibile) che accada all'interno del nostro sistema si dovrà tradurre in una variazione δS dell'entropia per un sub-sistema, ed in una corrispondente variazione $-\delta S$ per l'altro sub-sistema. In conseguenza, per il primo sub-sistema l'energia interna varierà di:

$$\delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2$$

(trascurando infinitesimi d'ordine superiore al secondo); analogamente per il secondo sub-sistema si avrà :

$$\delta U = - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \delta S + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2$$

per cui la variazione complessiva di energia sarà un infinitesimo *del secondo ordine* (come deve essere essendosi supposto il sistema in equilibrio):

$$\delta U = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2$$

Ora, affinché l'equilibrio sia stabile, tale variazione deve essere *positiva* (che è la condizione di *minimo* per la U). Deve cioè aversi:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V > 0 \quad (6.45)$$

Ma poiché $(\partial U / \partial S)_V = T$, tale condizione si riduce a:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0 \quad \text{o anche} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0 \quad (6.46)$$

Considerando ora $S = S(V, T)$, dalla 6.33 si vede subito che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

Pertanto la condizione 6.46 si riduce a:

$$\boxed{C_V > 0} \quad (6.47)$$

dato che $T > 0$. La positività del calore specifico è dunque conseguenza diretta della stabilità termodinamica. Analogamente, considerando un sistema per il quale si sia fissato volume e temperatura, ragionando come prima su due sub-sistemi ciascuno dei quali subisca una variazione $+\delta V$ e $-\delta V$ di volume, a temperatura fissata, la stabilità dell'equilibrio, imposta per mezzo del corrispondente potenziale termodinamico F si traduce nel dover essere:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T > 0 \quad (6.48)$$

che, essendo $(\partial F / \partial V)_T = -p$ si traduce nella:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{o anche} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$$

ossia ricordando la 6.41:

$$\boxed{\chi_T > 0} \quad (6.49)$$

e cioè il coefficiente di compressibilità isoterma deve essere positivo come conseguenza della stabilità termodinamica.

L'uso della funzione H quale potenziale termodinamico condurrebbe, con eguale procedimento, alla condizione $C_p > 0$ che, peraltro, è direttamente ricavabile dalla 6.47 e dal fatto che $C_p > C_V$. L'uso della funzione di Gibbs G condurrebbe ancora alla 6.49.

6.9 Determinazione sperimentale dell'Entropia.

Se, per una data sostanza, si riesce a valutare sperimentalmente C_p in funzione della temperatura, sarà possibile calcolare, per tale sostanza, l'entropia.

Considerando infatti trasformazioni a pressione costante si avrà

$$\delta Q = C_p dT$$

e quindi

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

da cui, integrando:

$$\Delta S = \int C_p \frac{dT}{T} = \int C_p d \log T \quad (6.50)$$

Se allora C_p è stato misurato sperimentalmente, si sarà ottenuto così un grafico del tipo indicato in fig.4. Ivi C_p è stato riportato in funzione di $\log T$, di modo che l'area sottesa dalla curva fornisce direttamente il ΔS . A questo proposito occorre far due commenti. Il primo è che esistono particolari stati termodinamici nei quali C_p diviene singolare ($C_p \rightarrow \infty$). Tali stati corrispondono a cambiamenti di fase, come si vedrà al cap.8. Di tali discontinuità si dovrà tenere conto aggiungendo al ΔS anche la "entropia di transizione", pari al calore latente (cfr. cap.1, par.6) diviso per la temperatura di transizione. Il secondo commento è che, procedendo nel modo indicato, si otterrà il valore dell'entropia ad ogni temperatura, ma ad una assegnata pressione: quella, costante, alla quale è stato misurato il C_p . Per poter generalizzare il risultato ottenuto occorrerà vedere come S dipende da p , ad una assegnata temperatura. Si potrà allora usare l'equazione di Maxwell 6.25:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\alpha V$$

ove si è fatto uso della 6.39. Se allora si conosce anche il coefficiente di dilatazione, si potrà valutare la dipendenza di S da p , e completare così la conoscenza di questa funzione di stato.

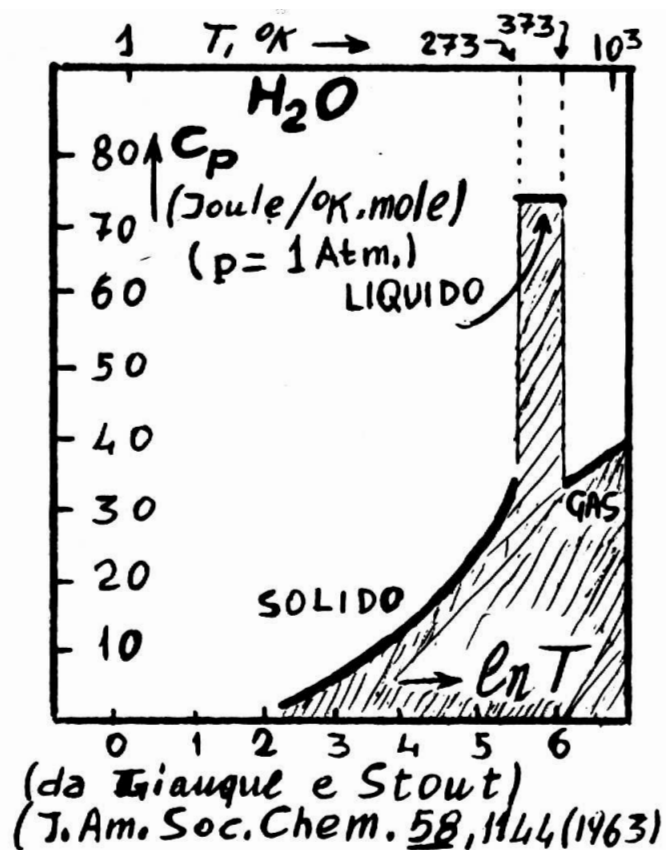


fig. 4

F APPENDICE AL CAPITOLO 6

F.1 Trasformazioni di LEGENDRE

Nel par.3 abbiamo visto che per ottenere il potenziale termodinamico relativo alla coppia di variabili T, V (in cui, cioè, la variabile intensiva T sostituisce la variabile estensiva S della coppia S, V) occorre eseguire l'operazione:

$$F(T, V, n_i) = U(S, V, n_i) - TS \quad (\text{F.1})$$

Analogamente si è visto che il potenziale relativo alla coppia S, p (in cui, cioè, l'intensiva p sostituisce l'estensiva V) è dato dalla relazione:

$$H(S, p, n_i) = U(S, V, n_i) + pV \quad (\text{F.2})$$

Infine il potenziale relativo alla coppia T, p (in cui, cioè entrambe le variabili estensive S, V sono sostituite dalle corrispondenti intensive T, p) si ottiene dalla relazione:

$$G(T, p, n_i) = U(S, V, n_i) - TS + pV \quad (\text{F.3})$$

Le relazioni [F.1](#), [F.2](#), [F.3](#), sono casi particolari di trasformazioni di Legendre. In generale, si è visto che U è potenziale termodinamico per tutte e sole le variabili estensive X_i .

$$U = U(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (\text{F.4})$$

Se ora si vogliono sostituire le variabili estensive X_α ($\alpha = r, r+1, \dots, n$) con le corrispondenti intensive Y_α , il corrispondente potenziale termodinamico $U^\alpha(X_1 \dots X_r, Y_{r+1} \dots Y_n)$ si otterrà mediante la trasformazione:

$$U^\alpha(X_1 \dots X_r, Y_{r+1} \dots Y_n) = U(X_1 \dots X_n) - \sum_{\alpha=r+1}^n X_\alpha Y_\alpha \quad (\text{F.5})$$

Differenziando si ottiene infatti:

$$dU^\alpha = dU - \left(\sum_{\alpha=r+1}^n X_\alpha dY_\alpha + \sum_{\alpha=r+1}^n Y_\alpha dX_\alpha \right)$$

ma, poiché

$$dU = \sum_{i=1}^n Y_i dX_i$$

si trova

$$dU^\alpha = \sum_{i=1}^r Y_i dX_i - \sum_{\alpha=r+1}^n X_\alpha dY_\alpha \quad (\text{F.6})$$

che mostra, appunto, come U^α è espressa per mezzo delle variabili miste $X_1, X_2 \dots X_r, Y_{r+1}, Y_{r+2} \dots Y_n$. Ancora, dalla [F.6](#) risulta che le derivate parziali del potenziale U^α , rispetto ai suoi argomenti, forniscono le variabili coniugate a questi.

In particolare, derivando rispetto ai primi argomenti (estensivi) si ottengono le corrispondenti variabili intensive:

$$\frac{\partial U^\alpha}{\partial X_i} = Y_i \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{F.7})$$

mentre, rispetto ai successivi $n - r$ argomenti (intensivi) si ottengono le corrispondenti estensive (cambiate di segno):

$$\frac{\partial U^\alpha}{\partial Y_j} = -X_j \quad (j = r + 1, \dots, n) \quad (\text{F.8})$$

F.2 Relazione di Gibbs. Duhem.

Un importante risultato si ottiene se si scelgono come variabili di stato tutte e sole le variabili intensive, Y_i .

Il corrispondente potenziale termodinamico U^* si otterrà conformemente alla regola generale come segue:

$$U^*(Y_1 \dots Y_n) = U(X_1 \dots X_n) - \sum_{i=1}^n X_i Y_i \quad (\text{F.9})$$

Ora, differenziando, si ha:

$$dU^* = dU - \sum_{i=1}^n X_i dY_i - \sum_{i=1}^n Y_i dX_i = - \sum_{i=1}^n X_i dY_i \quad (\text{F.10})$$

essendo, come prima, $dU = \sum_{i=1}^n Y_i dX_i$. D'altra parte il teorema di Eulero ci ha mostrato che

$$U = \sum_{i=1}^n Y_i X_i$$

per cui dalla F.9 risulta $U^* = 0$ e quindi anche $dU^* = 0$. Allora la F.10 fornisce:

$$\boxed{\sum_{i=1}^n X_i dY_i = 0} \quad (\text{F.11})$$

che è la relazione di Gibbs-Duhem. La F.11 implica che l'insieme degli stati possibili per il sistema, rappresentati nello spazio n /dimensionale delle variabili intensive Y_i , costituisce in tale spazio una iper-superficie varietà $n - 1$ dimensionale), la cui equazione è appunto la F.11.

In altre parole il numero dei gradi di libertà del sistema - in tale descrizione - è pari ad $n - 1$. La ragione fisica di questo fatto è che, per quanto riguarda le *intensità*, la estensione del sistema non ha alcuna importanza: la quantità complessiva di materia è, cioè, una variabile superflua. Finchè il sistema rimane omogeneo, le variabili non sono alterate da una variazione, in scala, di tutte le variabili estensive.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 6

Oltre le opere già citate, può vedersi:
 G.BRUHAT. Cours de Physique Generale;
 Termodinamique - Ed. Masson e C. ie; Parigi 1962.

7 GAS PERFETTI E GAS REALI

7.1 Premessa

Sotto certi aspetti, un sistema gassoso è uno dei più semplici sistemi termodinamici. Come vedremo in seguito, lo studio degli stati solido e liquido presenta un certo numero di difficoltà, derivanti, essenzialmente, dal fatto che le particelle elementari, in tali stati di aggregazione, sono, in genere, fortemente interagenti fra loro. Viceversa nel caso dei gas tali interazioni sono spesso molto piccole. Ciò consente lo studio di sistemi ideali (i gas perfetti) in cui nessuna interazione è presente. I risultati così ottenuti potranno poi, con certe limitazioni, essere applicati al caso di gas reali. In ogni caso risulterà non eccessivamente difficile modificare a posteriori le conclusioni tratte dallo studio dei gas perfetti, per tenere conto delle proprietà dei gas reali.

Va inoltre rilevato che, nel caso di sistemi gassosi, le proprietà termodinamiche sono molto appariscenti: i gas sono molto dilatabili, la differenza fra C_p e C_V è rilevante, la dipendenza dalla temperatura di varie proprietà fisiche è notevole, e così via.

Infine, in pratica, nella maggior parte della macchine termiche si usa come fluido termodinamico una sostanza allo stato di gas (o di vapore). Per queste ragioni lo studio dei sistemi gassosi è particolarmente importante e costituisce un notevole esempio di applicazione delle leggi della termodinamica.

7.2 Dipendenza dell'energia interna dal volume.

Abbiamo visto che, usando come variabili di stato T e V , la variazione infinitesima di energia interna può scriversi (cfr. eq. 6.32):

$$dU = C_V dT + (\varphi_2 - p) dV \quad (7.1)$$

essendo (cfr. eq.6.36)

$$\varphi_2 = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.2)$$

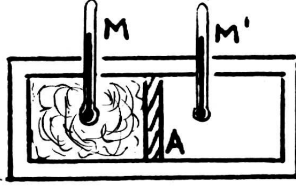


fig.1

Consideriamo ora il seguente esperimento. Un recipiente (fig.1) è diviso in due parti da un settore A . A sinistra è contenuta una certa quantità di gas, mentre a destra è stato fatto il vuoto. Detto recipiente è adiabaticamente isolato, e se ne può controllare accuratamente la temperatura T per mezzo dei termometri M , M' . L'esperimento consiste nel rimuovere il settore e consentire così al gas di occupare l'intero volume, espandendosi nel vuoto. Nel corso di tale trasformazione non

si ha nè scambio di calore con l'esterno (le pareti sono adiabatiche) nè compimento di lavoro (le pareti sono rigide). Di conseguenza:

$$\Delta U = Q - L = 0 \quad (7.3)$$

D'altra parte, usando la 7.1, si potrà scrivere:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} (\varphi_2 - p) dV \quad (7.4)$$

Dovendo tale quantità essere nulla per la 7.3, se ne ricava:

$$\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = - \int_{V_1}^{V_2} (\varphi_2 - p) dV \quad (7.5)$$

Ivi V_2 è il volume dell'intero recipiente, mentre V_1 è il volume della parte in cui inizialmente il gas era contenuto. Analogamente T_1 e T_2 sono le temperature iniziale e finale, quali vengono determinate dall'osservazione sperimentale.

Ora, l'osservazione sperimentale mostra che la variazione di temperatura $T_2 - T_1$ è sempre molto piccola. Inoltre tale variazione tende a divenire sempre più piccola, quanto minore era la pressione iniziale del gas. Si può quindi ritenere che, operando con gas molto rarefatti la variazione $T_2 - T_1$ può essere resa piccola a piacere. In queste condizioni il primo integrale della 7.5 tenderà a zero. Di conseguenza anche il secondo integrale deve annullarsi, e poiché $V_2 - V_1$ è arbitrario ciò è possibile solo se

$$\varphi_2 = p \quad (7.6)$$

Ne consegue che, in queste condizioni, l'energia interna del sistema *non dipende* dal volume, ma solo dalla temperatura. Dalla 7.1 si ha infatti in tal caso:

$$dU = C_V dT \quad (7.7)$$

Si vede quindi che la dipendenza dell'energia interna dal volume è, per un gas, generalmente debole e tende a scomparire quanto più rarefatto è il gas. Si può quindi considerare un caso limite (ideale) considerando un sistema termodinamico per il quale sia $U = U(T)$, e valga cioè la 7.6. Tale sistema ideale si comporterà in maniera simile a un gas reale rarefatto. Il suo comportamento, peraltro, differirà tanto più da quello di un gas reale, quanto più quest'ultimo sarà compresso.

7.3 Dipendenza dell'entalpia dalla pressione

Se, in maniera analoga a quanto fatto per la U nel par. precedente si considera la funzione di stato entalpia, e si scelgono come variabili di stato la coppia p, T , si potrà scrivere:

$$dH = C_p dT + (\Psi_2 + V) dp \quad (7.8)$$

(Infatti $H = U + PV$; $dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp$, e per δQ si userà la forma 6.27 b). Si terrà inoltre presente la 6.29). Nella 7.8 si sa che è (cfr. eq. 6.38)

$$\Psi_2 = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.9)$$

Consideriamo ora un esperimento in cui un gas subisca una trasformazione ad entalpia costante. Si potrà usare un dispositivo del tipo indicato in fig.2.

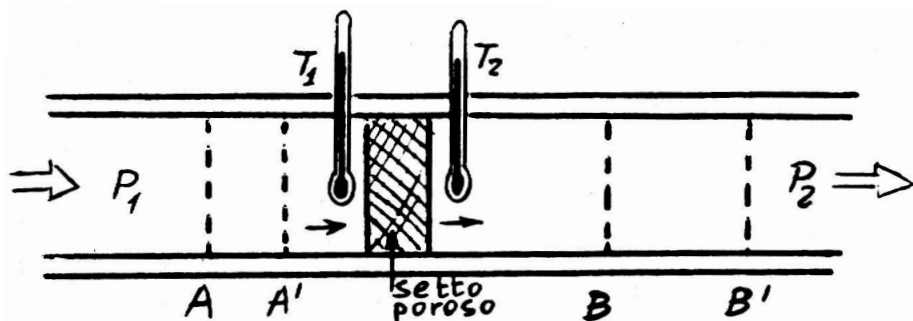


fig.2

Un gas fluisce lungo un cilindro, ed è costretto ad attraversare un setto poroso che offre una notevole resistenza al flusso. In tal modo la pressione sarà diversa dai due lati del setto. Si farà inoltre in modo che il gas non scambi calore con l'esterno. Come nel caso del par. precedente, si ha anche qui una espansione, che però non è libera, ma è ostacolata dal setto poroso. Due termometri misurano la temperatura prima e dopo l'espansione. Consideriamo come sistema termodinamico il gas compreso fra le sezioni A e B . Al fluire del gas, dopo un certo tempo, detto gas si sarà spostato e sarà, poniamo, compreso fra le sezioni A' e B' . Inoltre il gas avrà ricevuto un lavoro, da parte delle forze di pressione esercitanti alla sua sinistra e tale lavoro sarà pari ad

$$L_1 = \int_A^{A_1} p \cdot S \cdot d\ell = p_1 V_1$$

dove S è la sezione del condotto, e V_1 rappresenta il volume compreso fra le sezioni A ed A' . Nello stesso tempo il gas compirà un lavoro per mezzo delle forze di pressione esercitanti alla sua destra, pari ad

$$L_2 = p_2 V_2$$

essendo V_2 il volume compreso fra le sezioni B e B' .

Per quanto riguarda la variazione di energia interna subita dal nostro sistema, possiamo notare che, essendo stazionario il moto del gas, la parte compresa fra le sezioni $A'B$ resta invariata: Nel passare da AB ad $A'B'$ tutto va come se il gas contenuto in AA' passasse in BB' .

Si ha dunque:

$$\Delta U = U(P_2, V_2, T_2) - U(P_1, V_1, T_1)$$

Poiché infine il gas non scambia calore con l'esterno, deve essere $\Delta U = -L$, ossia:

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

e infine:

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

che mostra, appunto, come il processo si compia ad entalpia ($H = U + PV$) costante ($\Delta H = 0$). Considerata, d'altra parte la 7.8 potrà scriversi:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} (\Psi_2 + V) dp = 0 \quad (7.10)$$

Ora l'esperienza mostra che, in genere $T_2 - T_1$ è molto piccolo, e diviene sempre più piccolo quanto più rarefatto è il gas. Di nuovo possiamo pensare

ad un caso ideale in cui $T_2 = T_1$. In tal modo il primo integrale di 7.10 si annulla, e quindi deve annullarsi anche il secondo; data l'arbitrarietà di $P_2 - P_1$, ciò comporta che sia

$$\Psi_2 = -V \quad (7.11)$$

di modo che l'entalpia risulta essere indipendente dalla pressione, ma dipendente solo dalla temperatura:

$$dH = C_p dT \quad (7.12)$$

7.4 Gas perfetto. Definizione ed equazione di stato.

Si definisce GAS PERFETTO un sistema termodinamico ideale per il quale sia l'energia interna che la entalpia dipendono solo dalla temperatura:

$$\left. \begin{array}{ll} U = U(T) & ; \quad dU = C_V dT \\ H = H(T) & ; \quad dH = C_p dT \end{array} \right\} \quad (7.13)$$

Un tale gas ideale dunque non presenterà alcuna variazione di temperatura se viene fatto espandere sia rapidamente nel vuoto che lentamente attraverso un setto poroso.

Vediamo di ricavare l'equazione di stato per un tale sistema. Ricordando la 7.2 e la 7.6, potremo scrivere:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.14)$$

ossia

$$\frac{\partial p}{p} = \frac{\partial T}{T} \quad (\text{con } V=\text{cost.})$$

Che, integrata fornisce

$$\log \frac{p}{p_0} = \log \frac{T}{T_0} \quad (\text{con } V=\text{cost.})$$

ossia:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} \quad (\text{con } V=\text{cost.})$$

Ciò significa che pressione e temperatura saranno legate da una relazione del tipo:

$$p = T \cdot f(V) \quad (7.15)$$

essendo $f(V)$ una funzione, per ora incognita, del solo volume.
D'altra parte ricordando la 7.9 e la 7.11 si ha

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.16)$$

che con lo stesso procedimento fornisce la seguente relazione fra V e T :

$$V = T \cdot \varphi(p) \quad (7.17)$$

essendo $\varphi(p)$ una funzione (per ora incognita) della sola pressione.

Consideriamo ora due stati A e B infinitamente vicini e passiamo dall'uno all'altro mediante l'isocora infinitesima AC e l'isobara infinitesima CB (v. fig.3). Nel passare da A a C , essendo $V = \text{cost.}$ per la 7.15 si ha

$$dp = dT_1 \cdot f(V)$$

essendo $dT_1 = T_C - T_A$. Analogamente nel passare da C a B , essendo ora costante la pressione si ha per la 7.17:

$$dV = dT_2 \cdot \varphi(p)$$

essendo $dT_2 = T_B - T_C$. La variazione complessiva di temperatura, $dT = dT_1 + dT_2$ sarà allora data da:

$$dT = \frac{dp}{f(V)} + \frac{dV}{\varphi(P)} = \frac{dp}{p} T + \frac{dV}{V} T$$

essendo $f(V) = P/T$ ed $\varphi(p) = V/T$ come risulta da 7.15 e 7.17. In definitiva potremo scrivere la seguente equazione differenziale che lega T, p e V :

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \quad (7.18)$$

che, integrata, fornisce

$$\log \frac{T}{T_0} = \log \frac{V}{V_0} + \log \frac{p}{p_0}$$

o anche, passando ai numeri:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{p}{p_0} \cdot \frac{V}{V_0}$$

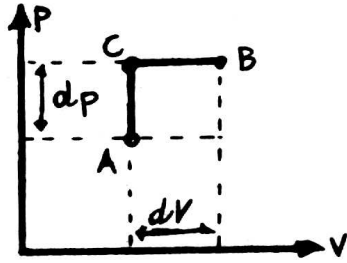


fig.3

e cioè

$$\boxed{PV = \frac{P_0 V_0}{T_0} T = RT} \quad (7.19)$$

essendo

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

una costante universale (costante dei gas, se si suppone che il sistema è costituito da una mole). La determinazione numerica della R può farsi per via sperimentale considerando una mole di un gas in condizioni di sempre più grande rarefazione, in modo da avere una misura sperimentale di p_0, V_0, T_0 che fornirà il valore di R . Risulta

$$R = 8,315 \text{ Joule/mole} \cdot K \quad (7.20)$$

L'equazione di stato 7.19 così ricavata è la equazione di stato dei gas perfetti, che già abbiamo avuto occasione di usare in alcuni tempi. Si noti come, nel dedurre tale equazione, la temperatura T entra attraverso le 7.14 e 7.16 che a loro volta derivano dalle 7.2 e 7.9 che, infine, erano state ricavate nel par.6 del cap.6, mediante l'uso del secondo principio. Facciamo questa puntualizzazione per sottolineare che, in conseguenza, la temperatura che così compare nell'equazione di stato dei gas perfetti è direttamente la temperatura termodinamica assoluta, quale consegue dal 2° principio.

Noi possiamo peraltro ottenere una equazione di stato senza ricorrere a tale principio. Avendo definito un gas perfetto come un sistema per il quale sia U che H dipendono solo dalla temperatura ne consegue che anche la loro differenza $H - U$ dovrà dipendere dalla sola temperatura. Ma poiché per definizione è $H = U + PV$, ne consegue $H - U = PV$ e quindi

$$PV = F(T) \quad (7.21)$$

ossia, per un gas perfetto, il prodotto PV è una funzione (universale) della sola temperatura. Al solito tale funzione potrà essere usata essa stessa come misura della temperatura, ponendo

$$F(T) = RT \quad (7.22)$$

con R costante universale. La temperatura così introdotta è la “temperatura del gas perfetto”. Si ricordi, comunque, che si è già dimostrato che essa coincide con la temperatura termodinamica assoluta (par.8, cap.5).

7.5 Entropia e potenziali termodinamici per un gas perfetto.

In questo paragrafo calcoleremo le espressioni della entropia e dei quattro potenziali termodinamici per un gas perfetto (si ricordi che l'espressione della energia interna per un tale sistema è già stata valutata, come esempio, al cap.4 par.3 sez.2).

Per un gas perfetto abbiamo visto che valgono le relazioni:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 = C_V = \frac{dU}{dT} & & \Psi_1 = C_p = \frac{dH}{dT} \\ \varphi_2 = p & & \Psi_2 = -V \\ \rho_1 = C_V \frac{T}{p} & & \rho_2 = C_p \frac{T}{V} \end{aligned} \right\} \quad (7.23)$$

Sappiamo inoltre che

$$C_p - C_V = R$$

e che sia C_p che C_V dipendono (al più) dalla sola temperatura.

Di conseguenza le 6.27 divengono, in questo caso:

$$\left. \begin{aligned} (T, V) \quad \delta Q &= C_V dT + p dV \\ (T, p) \quad \delta Q &= C_p dT - V dp \\ (p, V) \quad \delta Q &= C_V \frac{dp}{p} + C_p T \frac{dV}{V} \end{aligned} \right\} \quad (7.24)$$

dove, a sinistra, si sono indicate le variabili di stato prescelte. Si ottengono così, dividendo per T , tre espressioni per la variazione infinitesima dell'entropia:

$$\left. \begin{aligned} \delta S &= C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} & (\text{Essendo } T = \frac{PV}{T}) \\ \delta S &= C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} & (“ \quad “ \quad “) \\ \delta S &= C_V \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V} \end{aligned} \right\} \quad (7.25)$$

Tali equazioni possono facilmente essere integrate per fornire una delle

seguenti espressioni (equivalenti) per la variazione di entropia S fra due stati A e B :

$$\left. \begin{aligned} \Delta S = S_B - S_A &= \int_{T_A}^{T_B} C_V d \log T + R \log \frac{V_B}{V_A} \\ &= \int_{T_A}^{T_B} C_p d \log T - R \log \frac{p_B}{p_A} \\ &= \int_A^B C_V(T) \frac{dp}{p} + \int_A^B C_p(T) \frac{dV}{V} \end{aligned} \right\} \quad (7.26)$$

Si noti come l'ultima forma sia la meno conveniente da usare, dato che gli integrali coinvolgono sia variazioni di temperatura che di pressione (o volume).

In particolare, nei limiti in cui C_V e C_p possono essere considerati costanti, gli integrali possono eseguirsi e forniscono:

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \log \frac{T_B}{T_A} + R \log \frac{V_B}{V_A} = C_p \log \frac{T_B}{T_A} - R \log \frac{p_B}{p_A} = \\ &= C_V \log \frac{p_B}{p_A} + C_p \log \frac{V_B}{V_A} \end{aligned} \quad (7.27)$$

Molto semplice è la valutazione delle variazioni di energia interna, dato che $dU = C_V dT$. Si ha subito

$$\Delta U = \int_{T_A}^{T_B} C_V dT \quad (7.28)$$

e, nei limiti in cui C_V può ritenersi costante:

$$\Delta U = C_V(T_B - T_A) \quad (7.29)$$

Analogamente, per l'entalpia, essendo $dH = C_p dT$ si ottiene

$$\Delta H = \int_{T_A}^{T_B} C_p dT \quad (7.30)$$

o, nei limiti in cui C_p può ritenersi costante:

$$\Delta H = C_p(T_B - T_A) \quad (7.31)$$

si noti come da 7.31 e 7.29 si può trovare la equazione di stato, essendo $\Delta H - \Delta U = P_B V_B - P_A V_A$ e $C_p - C_V = R$.

Il calcolo delle variazioni di energia libera ($F = U - TS$) o della funzione di Gibbs ($G = H - TS$) è immediatamente deducibile dai risultati precedenti.

Rimarchiamo qui che, in generale, è possibile calcolare *solo variazioni* delle funzioni termodinamiche S , U , F , H , G .

I valori assoluti di tali funzioni sono sempre noti a meno di *funzioni* additive. Infatti si ha, in ogni caso:

$$U(A) = U_0 + \Delta U$$

dove ΔU è valutabile esattamente ed U_0 è l'energia interna (che può arbitrariamente essere fissata) relativa ad un (fissato) stato iniziale. Analogamente

$$S(A) = S_0 + \Delta S$$

con lo stesso significato dei simboli. Di conseguenza

$$F = U - TS = U_0 + \Delta U - TS_0 - T\Delta S$$

per cui la F è definita a meno della costante U_0 e della funzione della temperatura TS_0 . Analogo ragionamento vale per H (fissata a meno della funzione TS_0). Vedremo in seguito (cap.12) come tale indeterminazione sia parzialmente rimossa dal III principio.

7.6 Comportamento dei gas reali.

Il gas perfetto è, come già detto, solo una idealizzazione, derivante dall'assunzione che sia U che H dipendono solo dalla temperatura. In realtà noi sappiamo che per un gas reale ciò non è vero, e inoltre lo scostamento da tale comportamento cresce al crescere della densità del gas reale considerato. Come visto nei paragrafi precedenti il fatto che sia U che H dipendono solo da T , comporta che non si ha alcuna variazione di temperatura quando il gas si espande (rapidamente o, rispettivamente, lentamente) in maniera irreversibile e cioè senza compimento di lavoro esterno. Viceversa, studiando sperimentalmente le variazioni di temperatura che in realtà si verificano in esperimenti del tipo di quelli indicati ai paragrafi 2 e 3, si può dedurre in quale misura il gas reale si scosta dal comportamento di un gas perfetto. Considerando il caso dell'espansione rapida nel vuoto (par.2, $\delta U' = 0$) poiché in generale, facendo $U = U(V, T)$:

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

si ha la relazione (ottenuta per $dU = 0$):

$$dT = -\frac{1}{C_V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

fra la variazione di volume e quella di temperatura. Per un gas reale U dipenderà *anche* da V , per cui in generale $(\partial U/\partial V)_T \neq 0$. Poiché nell'esperienza qui trattata il volume aumenta, $dV > 0$. L'esperienza mostra che, in genere, si ha una diminuzione di temperatura, $dT < 0$, il che indica (essendo $C_V > 0$) che in genere risulta $(\partial U/\partial V)_T > 0$, ossia l'energia interna di un gas reale cresce al crescere del volume.

Analoghe considerazioni possono essere fatte studiando come varia la pressione al variare della temperatura (a volume costante). Sappiamo infatti che (cfr. 7.2 e 7.1):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = PT\left(\beta - \frac{1}{T}\right)$$

avendo usato la 6.40:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Di nuovo lo studio sperimentale del coefficiente β (che per un gas perfetto risulta eguale ad $1/T$) indicherà in quale misura il comportamento del gas reale si scosta dal comportamento del gas perfetto.

In maniera analoga, studiando la diffusione di un gas attraverso setti porosi (par.3, $H = \text{cost.}$) si può indagare sulla dipendenza di H dalla pressione (oltre che da T). In questo caso si ha (cfr. 7.8 e 7.9):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

e lo studio di (cfr. 6.39):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(che per un gas ideale è di nuovo pari ad $1/T$), ossia del coefficiente di dilatazione (a $p = \text{cost.}$) mostra, di nuovo, lo scostamento del comportamento reale da quello ideale. Come prima, possiamo mettere in relazione le variazioni di temperatura e quelle di pressione, in una espansione ad entalpia costante, scrivendo:

$$0 = dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp$$

da cui si ricava:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p} \quad (7.32)$$

La quantità definita da tale equazione prende il nome di coefficiente di Joule-Thomson, ed è di notevole importanza applicativa nelle macchine frigorifere, in cui si ottiene un raffreddamento mediante, appunto, una espansione isoentropica.

Infine lo studio diretto della equazione di stato (e cioè la osservazione sperimentale delle terne di valori P, V, T) consente anch'esso di osservare e valutare lo scostamento dei gas reali da quelli ideali (cfr. cap.9).

7.7 Equazione di stato per gas reali.

Ci si può proporre il problema di scrivere una equazione che serva a descrivere il comportamento dei gas reali, ossia che tenga conto dei risultati sperimentali discussi nel paragrafo precedente. Come sottolineato in precedenza, una tale equazione deve essere approssimata da quella dei gas perfetti, e l'approssimazione deve essere tanto migliore quanto più rarefatto è il gas, dato che in queste condizioni il suo comportamento si approssima sempre più a quello dei gas ideali. Avendo questo in mente, possiamo tentare di scrivere l'equazione di stato di un gas reale sotto la forma:

$$pV = A(T) + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2 + \dots \quad (7.33)$$

ossia esprimeremo il prodotto PV come una serie di potenze in p . La 7.33 si riduce all'equazione di stato dei gas perfetti se $p \rightarrow 0$ e si identifica $A(T)$ col prodotto RT .

Poiché la quantità pV prende il nome di VIRIALE, l'equazione 7.33 è nota come “equazione ai coefficienti viriali”, e le grandezze $A, B, C \dots$ (che sono funzioni di T) prendono il nome, rispettivamente, di primo, secondo, terzo, ... coefficiente viriale. Equivalentemente il viriale pV può essere espresso come serie di potenze di $1/V$:

$$pV = A'(T) + B'(T) \cdot \frac{1}{V} + C'(T) \cdot \frac{1}{V^2} + \dots \quad (7.34)$$

L'esperienza mostra che, con una scelta opportuna dei coefficienti viriali (che vanno sperimentalmente determinati), è possibile arrestare la serie al terzo termine, ed ottenere un'ottima descrizione del comportamento del gas entro intervalli abbastanza ampi di pressione (p.es. da 1 a 10 atmosfere). Se ci si limita ad un intervallo di qualche atmosfera si potrà, addirittura arrestare la serie al secondo termine.

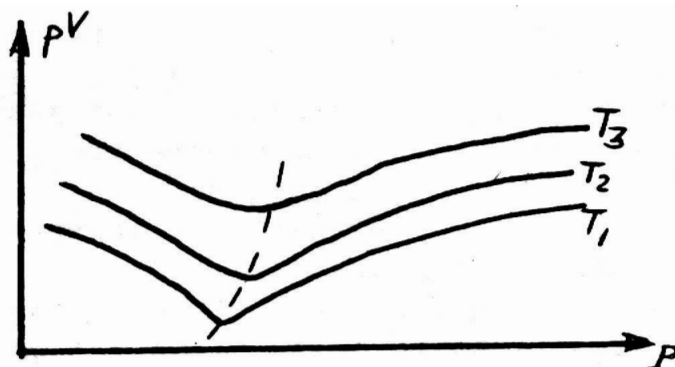


fig.4

In fig.4 è riportato l'andamento caratteristico che sperimentalmente si rivela. In tale figura il viriale pV è riportato come funzione di p (rappresentazione di Amagat), per valori costanti della temperatura. Come si vede, qualora ci si arresti al secondo coefficiente viriale, scrivendo

$$pV = A(T) + B(T) \cdot p$$

tale relazione lineare è valida solo per brevi intervalli e con valori sempre diversi del coefficiente viriale B (che, geometricamente, rappresenta la pendenza delle curve di fig.4). In particolare si vede che a pressioni relativamente basse, B è negativo mentre a più alte pressioni diviene positivo.

Curve come quelle di fig.4 sono importanti anche per un'altra ragione: la loro estrapolazione per $p \rightarrow 0$ fornisce infatti il valore del primo coefficiente viriale A . L'esperienza mostra che, usando sempre una mole di gas, tale valore è praticamente eguale per tutti i gas, e corrisponde alla costante universale R moltiplicata per T : questa circostanza, fra l'altro, mostra la validità della legge di Avogadro.

Va ancora notato che in prossimità dello stato per il quale il segno di B si inverte, l'equazione ai coefficienti viriale non è più in grado di rappresentare la situazione fisica, pur usando un gran numero di termini. In particolare si vede che la derivata prima del viriale

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T$$

può divenire singolare (le curve presentano cioè un punto di cuspidè). Questa circostanza è in relazione con le transizioni di fase, che studieremo nel prossimo capitolo.

G APPENDICE AL CAPITOLO 7

G.1 Cicli termodinamici eseguiti da gas perfetti.

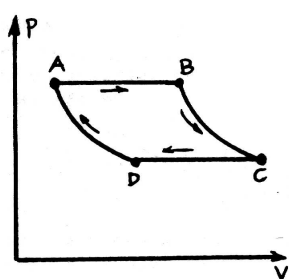


fig.5

Nel cap.5 abbiamo studiato un ciclo di Carnot eseguito da un gas perfetto. Nella presente appendice esamineremo rapidamente un certo numero di cicli, comunemente usati in pratica, supponendo sempre, per semplicità, che il fluido usato sia un gas perfetto, e che il ciclo sia reversibile.

I) Ciclo di Joule

È costituito da due adiabatiche e due isobare (fig.5). Gli scambi termici si effettuano solo su queste ultime. Il calore assorbito vale:

$$Q_1 = C_p(T_B - T_A)$$

(essendosi supposto per semplicità costante il calore specifico) mentre quello ceduto sarà

$$Q_2 = C_p(T_C - T_D)$$

Poiché durante tali scambi termici la temperatura varia continuamente, il ciclo sarà reversibile solo se si dispone di infinite sorgenti termiche. (In pratica si userebbero due sole sorgenti, con che il ciclo diviene irreversibile e il rendimento si abbassa).

Per il rendimento si ha: ($L = Q_1 - Q_2$)

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}$$

che può porsi sotto la forma

$$\eta = 1 - \frac{1 - (T_D/T_C)}{1 - (T_A/T_B)} \cdot \frac{T_C}{T_B}$$

usando l'equazione delle adiabatich (cap.4, par.3; si veda anche l'applicazione analoga al ciclo Carnot, cap.5, par.8), può vedersi che

$$\frac{T_D}{T_C} = \frac{T_A}{T_B}$$

e inoltre

$$\frac{T_C}{T_B} = \left(\frac{p_C}{p_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

dove al solito $\gamma = C_p/C_V$. Di conseguenza il rendimento vale

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_C}{p_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

e dipende solo dal rapporto fra le pressioni estreme fra cui lavora il ciclo.

II) Ciclo di Otto.

È il ciclo che (approssimativamente) seguono motori a combustione interna (motori a scoppio). Esso è costituito da due adiabatich e da due isocore (fig.6). Il calore è qui scambiato lungo le isocore (reversibilmente se si dispone di infinite sorgenti termiche, irreversibilmente in pratica).

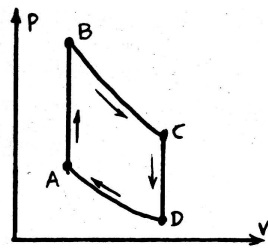


fig.6

I calori scambiati varranno (nell'ipotesi di $C_V = \text{cost}$):

$$Q_1 = C_V(T_B - T_A) \quad (\text{assorbito})$$

$$Q_2 = C_V(T_C - T_D) \quad (\text{ceduto})$$

Procedendo come nel caso precedente, si perviene per il rendimento all'espressione (teorica)

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{1-\gamma}$$

ossia dipende dal “rapporto di compressione” fra i due volumi estremi fra i quali lavora il ciclo.

III) Ciclo di Diesel

È costituito da due adiabatiche, una isobara e una isocora (fig.7). Anche qui la reversibilità implicherebbe l'uso infinite sorgenti. Ragionando come prima si hanno, per i calori scambiati, le espressioni:

$$Q_1 - Q_2 = C_p(T_B - T_A) - C_V(T_C - T_D)$$

Con calcoli analoghi ai precedenti si trova; per il rendimento (teorico):

$$\eta = 1 - \frac{1 \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{-\gamma} - \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{-\gamma}}{\gamma \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{-1} - \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{-1}}$$

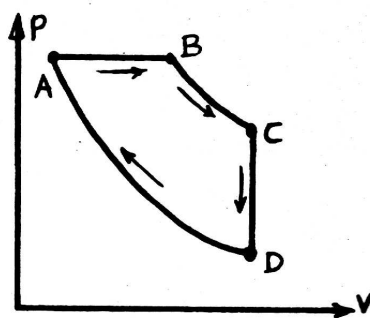


fig.7

G.2 Gas reali e fugacità.

Si è visto (eq.7.27) che la variazione di entropia, a *temperatura costante* può esprimersi in funzione della pressione, nel caso di un gas perfetto, mediante la relazione

$$(\Delta S)_{T=cost.} = -R \log \frac{p}{p_0}$$

Analogamente, per la variazione della funzione di Gibbs, sempre a temperatura costante, poiché

$$G = H - TS$$

ed a temperatura costante è $H = cost.$, risulta

$$(\Delta G)_{T=cost.} = -T(\Delta S)_{T=cost.} = RT \log \frac{p}{p_0}$$

Nel caso di un gas reale tali formule, ovviamente, non sono più applicabili. È invalso l'uso di definire una funzione

$$f = f(T, p)$$

che prende il nome di FUGACITÀ, tale che, se si vi usa questa funzione in luogo della pressione, le suscritte formule valgono per un gas reale e si abbia, cioè:

$$(\Delta S)_{T=const.} = -R \log \frac{f}{f_0} \quad (G.1)$$

$$(\Delta G)_{T=const.} = RT \log \frac{f}{f_0} \quad (G.2)$$

Inoltre, conformemente a quanto più volte detto, richiede che, a basse pressioni la fugacità si riduca alla usuale pressione, dato che in queste condizioni, il comportamento del gas reale si approssima a quello del gas perfetto.

La differenza fra la variazione $(\Delta G)_T$ relativa a un gas reale, e quella $(\Delta G)_T^{(i)}$ relativa a un gas ideale, varrà:

$$(\Delta G)_T - (\Delta G)_T^{(i)} = RT \left(\log \frac{f}{f_0} - \log \frac{p}{p_0} \right) = RT \log \frac{fp_0}{f_0p}$$

D'altra parte, si ha in generale

$$dG = -SdT + Vdp$$

che, a temperatura costante, fornisce:

$$(\Delta G)_T = \int_{p_0}^p V dp$$

e, per un gas ideale, per il quale $V = RT/p$:

$$(\Delta G)_T^{(i)} = \int_{p_0}^p \frac{RT}{p} dp$$

Dunque

$$RT \log \frac{fp_0}{f_0p} = \int_{p_0}^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (G.3)$$

Facciamo ora tendere $p_0 \rightarrow 0$. In conseguenza, giusta l'ipotesi fatta, $f_0 \rightarrow p_0$, e la [G.3](#) diventa

$$RT \log \frac{f}{p} = \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (G.4)$$

ossia

$$\log f = \log p + \int_0^p \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (\text{G.5})$$

che consente di calcolare la fugacità per ogni valore della pressione, se si conosce come, in realtà, il volume V dipende da p (a $T = \text{cost}$), ossia se si conosce l'equazione di stato.

Si noti che nella G.4, quando $p \rightarrow 0$ sia V che $(RT/p) \rightarrow \infty$, ma la loro differenza si mantiene finita, per cui l'integrale G.4 esiste ed è finito.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 7

Per tutti gli argomenti trattati in questo capitolo, si veda:
G.BRUHAT. Termodinamique, op.cit.

8 TRANSIZIONI DI FASE

8.1 Generalità

È a tutti noto come la stessa sostanza può esistere sotto diversi stati di aggregazione, e che assume l'uno o l'altro al variare dello stato termodinamico (temperatura, pressione). Così, ad esempio, alla pressione normale di una atmosfera, l'acqua è solida sotto $0^{\circ}C$, liquida tra $0^{\circ}C$ e $100^{\circ}C$ ed aeriforme sopra i $100^{\circ}C$. Si è inoltre visto al cap.1 che, quando una sostanza subisce un cambiamento di fase, la prima legge della calorimetria cade in difetto, almeno finché dura la transizione: questa, infatti, avviene a temperatura costante. Il calore fornito al corpo non serve ad elevarne la temperatura, ma fa sì che una certa quantità di sostanza cambi fase. In fig.1 è riportata a titolo di esempio, la funzione H relativamente all'acqua.

Le variazioni ΔH corrispondono al calore fornito a pressione costante. La pendenza della curva, in ogni punto, rappresenta il calore specifico a pressione costante, C_p . (cfr. fig.4 cap.6). Come si vede in corrispondenza alle temperature di 273 K e 373 K la funzione presenta una discontinuità. A tali temperature $C_p \rightarrow \infty$, ed il calore fornito serve esclusivamente a produrre il cambiamento di fase (calore latente). Un cambiamento di fase è uno stato termodinamico piuttosto singolare. In generale, infatti, due diverse fasi di una stessa sostanza presentano proprietà fisiche nettamente diverse (ad es. la densità è completamente diversa per un liquido e per il suo vapore, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione).

Tali proprietà variano quindi bruscamente, in maniera discontinua, quando la sostanza compie una trasformazione di fase, e tale variazione brusca è ben diversa dalla variazione *continua* che le varie proprietà fisiche subiscono usualmente al variare dello stato termodinamico. In particolare, quando un sistema subisce un cambiamento di fase, è la sua stessa equazione di stato che viene a cambiare. Infatti una equazione di stato normalmente intesa è sempre una funzione analitica dei suoi argomenti e non può mai condurre a *discontinuità* nelle grandezze termodinamiche, del tipo, ad es. indicato in fig.1.

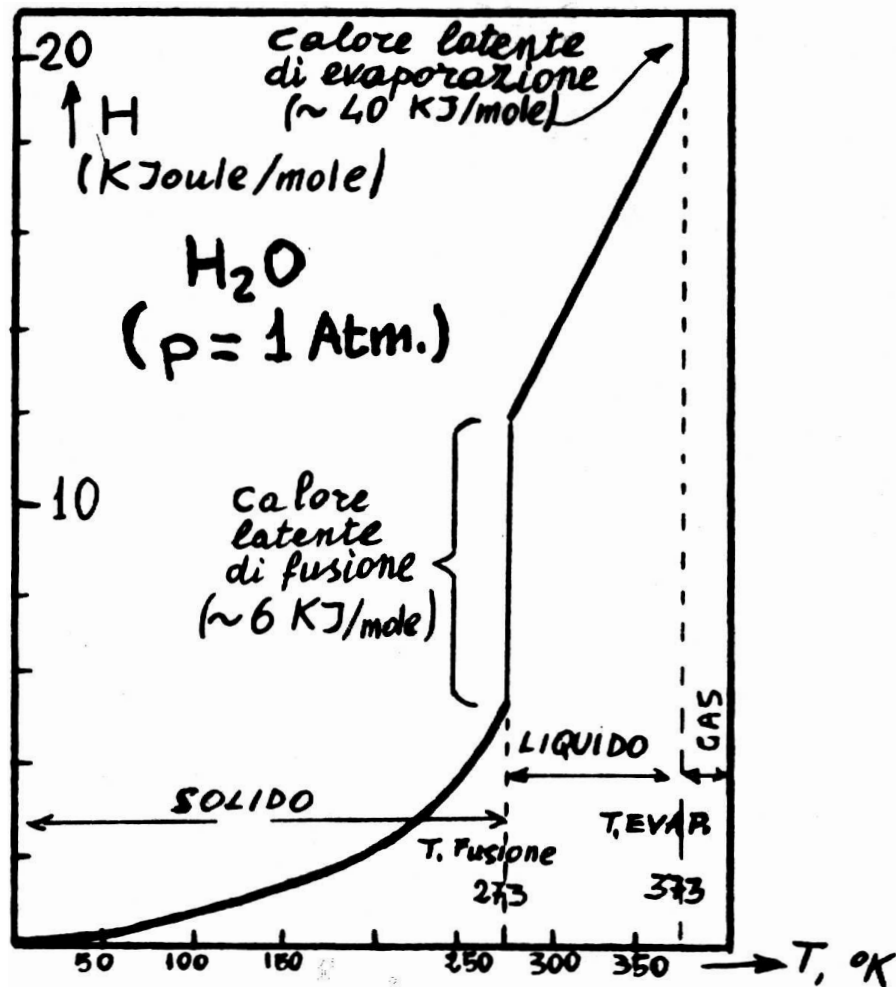


fig.1

Di conseguenza occorrerà provvedere a scrivere diverse equazioni di stato per le diverse fasi, e fare in modo, eventualmente, che i risultati che ne conseguono si raccordino nei punti di transizione. Va infine rimarcato che se un sistema termodinamico si trova in uno stato di transizione, esso non è più *omogeneo*: dato che ci si trova in presenza di due diverse fasi che coesistono, le proprietà fisiche non sono eguali in tutti i punti, ma variano a seconda che ci si trovi in una regione di spazio occupata dall'una o dall'altra fase. Occorre infine precisare, per quanto riguarda la transizione liquido-gas, che qui ci si riferisce alla *ebollizione* di una sostanza e non alla sua *evaporazione*. Quest'ultimo è un fenomeno che accade a qualunque temperatura, ed ha una origine essenzialmente statistica, come vedremo al cap.11.

8.2 Curve di ANDREWS. Equazione di VAN DER WAALS.

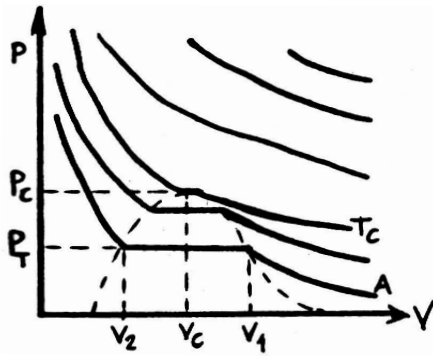


fig.2

Le curve di ANDREWS furono sperimentalmente ottenute studiando il comportamento del gas CO_2 . Con esse ci si proponeva di indagare sull'equazione di stato dei gas. L'esperienza consiste nel misurare sperimentalmente p al variare di V , per un fissato valore della temperatura T . Si ottengono così le curve isoterme del tipo indicativo in fig.2. A temperature molto alte l'andamento è circa iperbolico e ricorda il comportamento di un gas perfetto ($pV = cost.$).

Al decrescere di T appaiono però scostamenti da tale comportamento quasi ideale, finché, al disotto di una certa temperatura T_C , le curve presentano un andamento che è, in un tratto sempre più esteso, addirittura rettilineo. Seguiamo in dettaglio una isoterma di questo tipo (A, in figura 2).

Per $V > V_1$, la pressione cresce al decrescere del volume. Giunti al volume V_1 si ha che una ulteriore compressione non fa variare la pressione P_T , che si mantiene costante. Solo quando il volume diminuisce oltre V_2 la pressione riprende a crescere (molto rapidamente) al decrescere di V . Si osserva inoltre che il sistema è allo stato gassoso finché $V > V_1$. Per $V = V_1$, (punto di Rugiada), nel sistema comincia a comparire qualche gocciolina di liquido. Fra V_1 e V_2 cresce sempre più la quantità di liquido, finché per $V = V_2$ (punto di Rugiada) tutto il sistema è divenuto liquido. Ora p cresce al diminuire di V , e la rapida crescita è indice di scarsa compressibilità del liquido. La pendenza di tale curva fornisce infatti il coefficiente di compressibilità isoterma

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

che è molto piccolo per $V < V_2$, (liquido), molto grande per $V > V_1$ (gas) ed è INFINITO fra V_1 e V_2 . Si ha qui un altro parametro che diviene singolare (come C_p) quando ha luogo una transizione di fase.

Dall'esame delle isoterme di fig.2 si rileva inoltre che i fenomeni testé descritti non si manifestano più per $T > T_C$. Esiste cioè una temperatura (temperatura critica), al disopra della quale la transizione gas↔liquido non ha più luogo. In tal modo il piano pV può essere suddiviso in quattro regioni (v.fig.3). La regione I compresa entro la curva che congiunge tutti i

punti di rugiada, entro la quale si ha COESISTENZA delle due fasi liquido e gas; la regione *II*, al disopra della isoterma critica T_C , (regione del GAS), in cui il sistema è sempre allo stato gassoso; la regione *III* a destra, in cui il sistema è allo stato gassoso ma può essere liquefatto per semplice compressione (regione del VAPORE); la regione *IV*, a sinistra (regione del LIQUIDO).

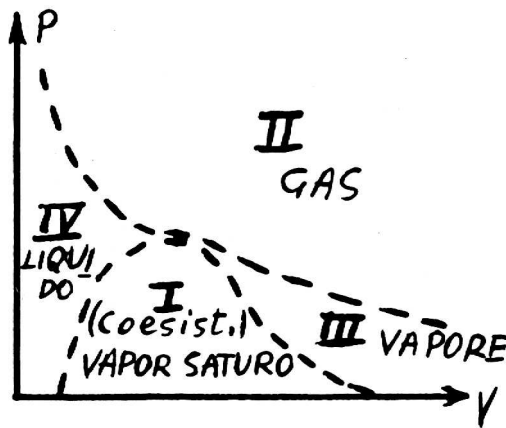


fig.3

Si noti infine come qui si ha un esempio nel quale una coppia di valori p, V NON individua uno stato ben preciso (entro la regione *I*), e non è quindi una buona scelta di variabili di stato. Vedremo in seguito che per descrivere le transizioni di fase, la scelta più opportuna delle variabili di stato e la coppia p, T , il che rende di particolare importanza la funzione di Gibbs.

Il primo tentativo di scrivere un'EQUAZIONE DI STATO TEORICA è dovuto a Van der Waals che, con ragionamenti di carattere

microscopico, modificò opportunamente l'equazione di stato dei gas perfetti. Nel cap.11 vedremo come dal punto di vista microscopico, un gas perfetto debba essere pensato come costituito da particelle che siano:

1. non interagenti;
2. prive di dimensioni.

È infatti, l'equazione di stato

$$pV = RT$$

mostra che, per qualunque valore di $p \neq 0$, il volume deve ridursi a zero per $T \rightarrow 0$: ciò significa che le particelle costituenti il sistema non devono avere volume proprio. Inoltre si vede che, per qualunque valore di $T \neq 0$, il volume deve tendere all'infinito per $p \rightarrow 0$: ciò significa che, in assenza di ogni pressione che costringa il gas ad occupare un volume finito, le particelle costituenti possono allontanarsi indefinitamente l'una dall'altra, il che implica che fra di esse non esiste alcuna forza attrattiva.

Ora, chiaramente, tali ipotesi sono irreali. Le molecole di un gas avranno certe dimensioni finite, per cui la compressione non potrà essere spinta oltre un certo limite.

Esisterà, in particolare, un volume minimo, b (COVOLUME), al disotto del quale il sistema non può ulteriormente essere compresso (Intuitivamente b rappresenta il volume residuo che si ha quando le molecole giungono a “contatto” l’una con l’altra (v.fig.4)).

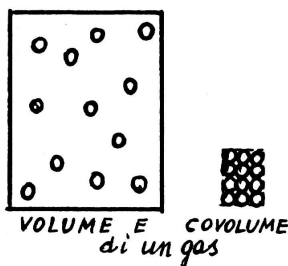


fig.4

Pertanto, se un gas è contenuto in un recipiente di volume V , il volume effettivamente a disposizione del gas sarà $(V - b)$, ed è questa quantità che andrà posta nell’equazione di stato. Inoltre le molecole eserciteranno certe forze l’una sull’altra. Presumibilmente si avranno forze attrattive, dato che allo stato liquido (o solido), le stesse molecole sono in grado di restare raggruppate anche in assenza di pressione. Si potrà tenere conto di tali forze attrattive aggiungendo alla pressione (misurata) una “pressione interna” π . Quest’ultima sarà, ovviamente, tanto maggiore quanto più le molecole

presenti sono numerose e quanto più sono vicine: si potrà ritenere, approssimativamente che π sia proporzionale all’inverso del quadrato del volume: $\pi = a/V^2$, dove a è una costante, che dipende (come b) dal gas considerato. Con queste modificazioni, e per una mole di sostanza, l’equazione di Van der Waals risulta:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT \quad (8.1)$$

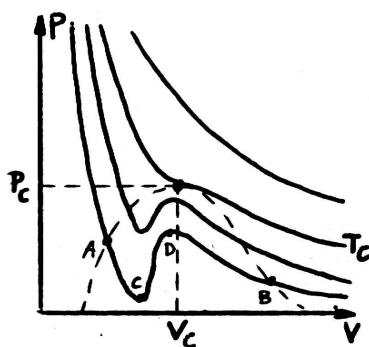


fig.5

Dal punto di vista matematico, la 8.1, con $T = \text{costante}$ fornisce una equazione $p = p(V)$ di TERZO GRADO in V .

Ciò significa che (per opportuni valori del parametro T), una retta parallela all’asse dei volumi taglierà la curva in tre punti, come si vede in figura 5, ove sono riportate le isoterme TEORICHE dedotte dalla 8.1. Il pregio maggiore della equazione di Van der Waals è quello di prevedere una “temperatura critica”, T , come valore del parametro T che separa l’insieme delle isoterme per le quali l’equazione $p(V) = \text{cost.}$ ha una sola soluzione (reale) ($T > T_C$), da quello per cui si possono avere tre soluzioni (reali) ($T < T_C$). Al disotto di

T_C le isoterme di Van der Waals si scostano notevolmente dai dati sperimentali. In particolare il tratto orizzontale è sostituito dalla curva $ACDB$ (La 8.1 è una funzione analitica, e, come detto al par.1, non può dar luogo a punti spigolosi, del tipo dei punti di rugiada). Tra l'altro il tratto CD , a pendenza positiva, rappresenta stati termodinamicamente instabili (v.cap.7), e non ha quindi senso fisico.

Stati che si trovino nel tratto BD corrispondono ad un gas che rimane tale anche quando la pressione supera il valore per il quale si dovrebbe avere la transizione a liquido. Stati di questo tipo, possono essere realizzati in pratica (procedendo con cautela) e corrispondono a vapori sovrassaturi. Analogamente il tratto AC corrisponde a stati in cui il sistema si trova ancora allo stato liquido, sebbene la pressione si sia già abbassata al disotto del valore per il quale si sarebbe dovuta avere già la transizione allo stato di vapore. Anche tali stati sono realizzabili, con qualche cautela, e costituiscono un liquido surriscaldato. Stati di questo genere sono detti Metastabili. Un piccolo disturbo apportato al sistema che si trovi in questi stati, è sufficiente per farlo passare bruscamente allo stato stabile (risp. liquido, se ci si trova nel tratto BD , gessoso se ci si trovi in AC). Concludiamo questo paragrafo eseguendo un confronto fra l'equazione di Van der Waals e l'equazione ai coefficienti viriali (cap.7 par.7). Per fare ciò sviluppiamo l'equazione 8.1:

$$pV + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} - bp = RT$$

che possiamo anche scrivere

$$pV \left(1 - \frac{b}{V}\right) = RT - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

ossia

$$pV = \frac{RT - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}}{\left(1 - \frac{b}{V}\right)}$$

Ora, usualmente il covolume è molto piccolo rispetto al volume (per lo meno a pressioni non troppo elevate), e cioè $b/V \ll 1$. Possiamo allora eseguire uno sviluppo in serie ed arrestarci al primo termine. In tal modo:

$$\frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \simeq 1 + \frac{b}{V}$$

per cui, trascurando, per lo stesso motivo il termine di 2° ordine ab/V^2 :

$$pV \simeq \left(RT - \frac{a}{V}\right) \left(1 + \frac{b}{V}\right) = RT + (RTb - a)\frac{1}{V} \quad (8.2)$$

da cui si vede che (entro la validità delle approssimazioni fatte) l'equazione di Van der Waals corrisponde ad una equazione *con due* coefficienti viriali.

8.3 Legge degli stati corrispondenti. Confronto con l'esperienza.

Nell'equazione di Van der Waals compaiono due costanti, $\underline{a}$ e $\underline{b}$ che, come si è detto, dipendono dal particolare tipo di gas che si considera. Abbiamo anche visto che esiste una particolare temperatura, (la temperatura critica T_C) che separa l'insieme delle curve per le quali l'equazione $p = cost$ ha un'unica soluzione (reale), da quello per cui si hanno tre soluzioni. La curva $T = T_C$ è caratterizzata dall'avere una soluzione tripla (flesso orizzontale).

Ciascun tipo di gas sarà quindi caratterizzato anche dalla terna di valori T_C , P_C , V_C che caratterizzano detto punto di flesso (v.fig.5). Possiamo usare i valori di a , b ed R per ricavare i valori di T_C , P_C , V_C .

Basterà perciò sostituire tali quantità sia nella equazione di Van der Waals, sia nelle altre due che da essa si ricavano, imponendo che la curva abbia ivi un flesso:

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

$$\left\{ \begin{array}{l} T = T_C \\ p = p_C \\ V = V_C \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} T = T_C \\ p = p_C \\ V = V_C \end{array} \right\}$$

Si ricavano le tre equazioni

$$p_C = \frac{RT_C}{V_C - b} - \frac{a}{V_C^2} \quad (\text{Eq. Van der Waals})$$

$$-RT_C V_C^3 + 2a(V_C - b)^2 = 0 \quad (\text{Deriv. } 1^a = 0)$$

$$2RT_C V_C^4 - 6a(V_C - b)^3 = 0 \quad (\text{Deriv. } 2^a = 0)$$

Conviene ricavare $\underline{a}$ dalle ultime due e confrontare. Si ottiene così subito $(V_C - b) = \frac{2}{3}V_C$ e cioè

$$V_C = 3b \quad (8.3)$$

Questo risultato, sostituito nella seconda fornisce:

$$T_C = \frac{8a}{27Rb} \quad (8.4)$$

Infine, ponendo tali valori nella prima si ottiene

$$p_C = \frac{a}{27b^2} \quad (8.5)$$

che completa le cercate relazioni fra i parametri critici e i parametri che compaiono nell'equazione di Van der Waals.

Si potranno ora esprimere volumi, temperature e pressioni per mezzo delle quantità *adimensionali*

$$p^* = \frac{p}{p_C} \quad V^* = \frac{V}{V_C} \quad T^* = \frac{T}{T_C} \quad (8.6)$$

Se allora $p = p^* p_C$, $V = V^* V_C$, $T = T^* T_C$ si sostituiscono nell'equazione di Van der Waals, e si usano le 8.3, 8.4, 8.5, semplificando si ottiene:

$$\left(p^* + \frac{3}{V^{*2}}\right) \left(V^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T^* \quad (8.7)$$

in cui non compare più nessuna costante dipendente dal particolare gas considerato. La 8.7 esprime la legge degli stati corrispondenti. Il suo significato è che, a condizioni di esprimere pressione, volume e temperatura nelle appropriate unità adimensionali “critiche”, le isoterme risultano identiche per qualunque gas. Le proprietà particolari di quest'ultimo entrano dunque solo attraverso i valori critici p_C , V_C , T_C che forniscono le “unità di misura”.

Sebbene l'equazione di Van der Waals abbia alcuni pregi, la sua adesione con i fatti sperimentali è piuttosto qualitativa. Si è già visto che essa equivale in pratica ad una equazione con due soli coefficienti viriali (cfr. eq. 8.2). In particolare il secondo coefficiente viriale ($RTb - a$) risulterebbe variare monotonamente con la temperatura, mentre l'esperienza mostra che non è così (cfr. cap. 7 par. 7 fig. 4).

Inoltre i valori dei coefficienti a e b ricavati sperimentalmente in modo che le isoterme teoriche (fuori dalla regione di coesistenza) si adattino ai dati sperimentali, non coincidono affatto con i valori che si ricavano (in base alle 8.3, 8.4, 8.5) dai valori sperimentali di p_C , V_C , T_C .

Una delle principali ragioni di questo disaccordo è la seguente: Il termine correttivo della pressione (che nell'eq. di Van der Waals è pari ad a/V^2) dovrebbe tener conto delle interazioni fra molecole. Queste ultime potranno variare notevolmente da molecola a molecola, a seconda della particolare situazione locale, vista da ciascuna molecola.

Il sostituire un termine *medio* del tipo di a/V^2 a un termine che in realtà varia da punto a punto, e che è, cioè *fluttuante*, costituisce una approssimazione che diviene irrealistica quanto più importanti divengono le fluttuazioni, come accade in prossimità di un cambiamento di fase.

8.4 Uso delle variabili p, T . La Funzione di Gibbs e l'equazione di Clapeyron.

Si è già avuto occasione di notare che la descrizione di un sistema mediante le variabili p, V cade in difetto nelle transizioni di fase. La ragione di ciò è che, ivi, la “equazione di stato” $p = p(V, T)$ non fornisce una soluzione univoca per V , quando si assegnino p e T (graficamente ciò corrisponde al tratto orizzontale delle isoterme). È per tanto più opportuno usare la coppia p, T , tanto più che i cambiamenti di fase avvengono a temperatura (e, generalmente, anche a pressione) costante.

L'opportuno potenziale termodinamico è allora fornito dalla funzione di Gibbs. Utili indicazioni sul comportamento del sistema potranno aversi studiando graficamente la superficie fornita dall'equazione (per una mole di sostanza):

$$G = G(T, p) \quad (8.8)$$

Cominciamo col supporre di mantenere costante la pressione, e proponiamoci di costruire la funzione $G(T)$. Per temperature superiori a T_C il sistema si troverà nello stato gassoso (cfr. fig.3), e per valutare la G dovremo usare i coefficienti calorimetrici relativi a tale stato. (Essendo $dG = -SdT + VdP$, in questo caso $dG = -SdT$, e ci si riduce a dover valutare variazione di S , per il che può usarsi la conoscenza di $C_p(T)$ (cfr. par.7 del cap.6)). Abbassandosi la temperatura, si raggiungerà un valore $T_{trans.}$ al quale il sistema passa allo stato liquido ed i coefficienti calorimetrici divengono singolari. Tuttavia è possibile, per un breve tratto oltre $T_{trans.}$, *estrapolare* i risultati ottenuti per la fase gassosa, ed ottenere così quei valori di G , relativi a $T < T_{trans.}$ che comporterebbero al sistema, *qualora continuasse a esistere in fase gassosa*.

Analogamente, partendo da temperature $T < T_C$, possiamo ricavare la funzione G relativamente allo stato liquido. Quando T giunge al valore $T_{trans.}$ estrapoleremo per un breve tratto i risultati in modo da ottenere quei valori di G , relativi a $T > T_{trans.}$ che comporterebbero al sistema *qualora potesse continuare ad esistere in fase liquida*.

Il risultato che così si ottiene è, indicativamente, illustrato in fig.6: La funzione di Gibbs è minore per il gas (a parità di T e p) al disopra di $T_{trans.}$ ma diviene minore per il liquido al disotto di $T_{trans.}$. Ricordando quanto detto a proposito dell'equilibrio, ciò conferma che per $T > T_{trans.}$ lo stato di equilibrio è quello gassoso ($G_{gas} < G_{liq}$) mentre per $T < T_{trans.}$ accade l'inverso ($G_{liq} < G_{gas}$).

Per $T = T_{trans.}$ si ha $G_{gas} = G_{liq}$, ed il sistema può, indifferentemente esistere allo stato liquido o gassoso.

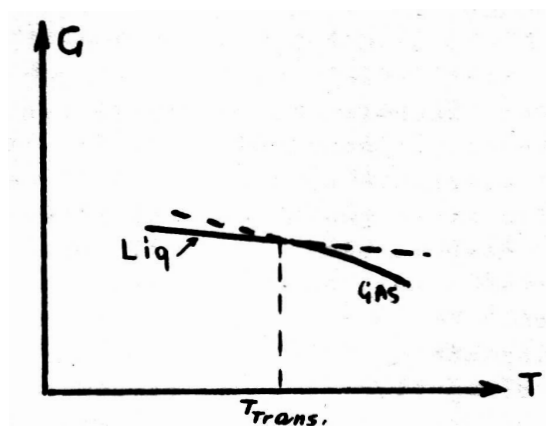


fig.6

La nostra costruzione può essere migliorata considerando entrambe le variabili p, T . In tal caso la rappresentazione della funzione di Gibbs darà luogo ad una superficie $G = G(T, p)$. In fig.7 mostriamo un esempio indicativo di tale superficie.

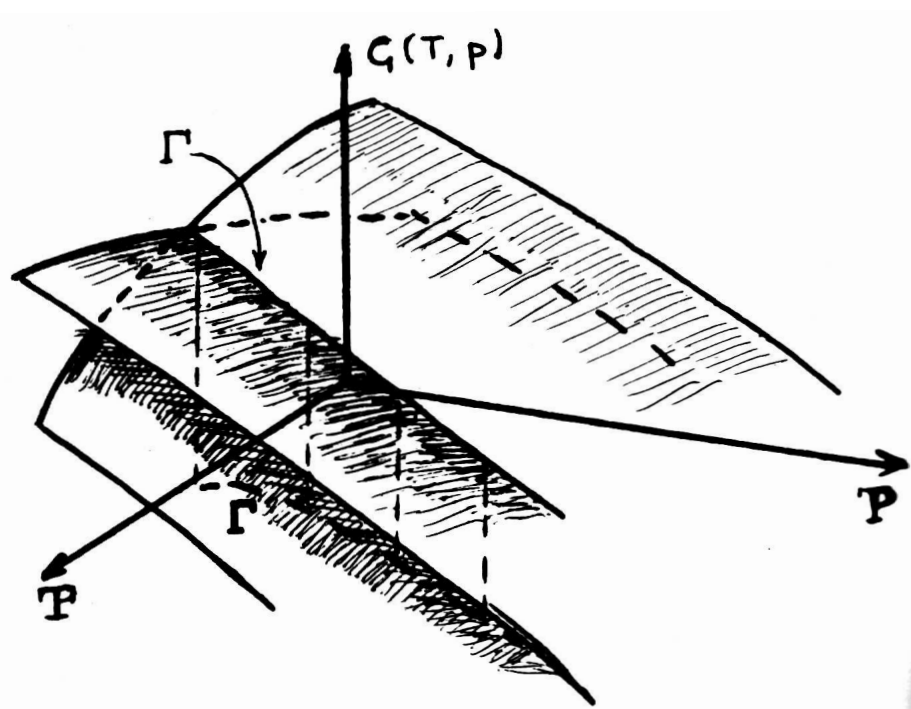


fig.7

Essa risulta costituita da due fogli, che si intersecano lungo una curva Γ .

Da un lato di Γ il foglio relativo alla G_{liq} risulta inferiore, dall'altro è il foglio relativo alla G_{gas} ad essere più in basso.

La proiezione della curva di intersezione T (sulla quale $G_{liq} = G_{gas}$) sul piano p, T , fornisce una curva che prende il nome di CURVA DI COESISTENZA.

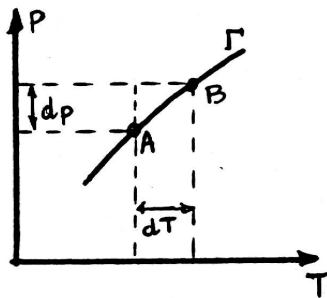


fig.8

Essa individua, appunto, le coppie di valori p, T che corrispondono a quegli stati termodinamici in cui può aversi coesistenza delle due fasi, ossia gli stati per i quali il sistema si trova in transizione di fase (fig.8). Ci proponiamo di ricavare l'equazione di tale curva, a partire dalla condizione $G_{liq} = G_{gas}$:

$$G_\ell(T, p) = G_g(T, p) \quad (8.9)$$

che deve valere lungo tutta la curva di coesistenza. Se da uno stato A passiamo ad uno stato infinitamente vicino, B , essendo entrambi gli stati sulla curva Γ , l'incremento dG_ℓ dovrà essere eguale all'incremento dG_g . D'altra parte è, in generale $dG = -SdT + Vdp$, per cui:

$$-S_\ell dT + V_\ell dp = -S_g dT + V_g dp \quad (8.10)$$

dove S_ℓ ed S_g sono le entropie (per una mole) rispettivamente del liquido e del gas, ed analogamente V_ℓ e V_g sono i volumi (molari) del liquido e del gas.

Dalla 8.10 si ricava immediatamente:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_\ell}{V_g - V_\ell} \quad (8.11)$$

Se ora indichiamo con Q_L il calore latente, poiché è

$$(\Delta S)_{Trans.} = S_g - S_\ell = \frac{Q_L}{T} \quad (8.12)$$

dove T è la temperatura a cui avviene la transizione, la 8.11 diventa

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_L}{T(V_g - V_\ell)} \quad (8.13)$$

8.13 è appunto l'equazione (differenziale) della curva. Essa prende il nome di EQUAZIONE DI CLAPEYRON. Una equazione di Clapeyron esiste per

ogni tipo di transizione, da una fase I ad una fase II , per cui si potrà scrivere più in generale.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_L}{T(V_{II} - V_I)} \quad (8.14)$$

Si noti che poiché il calore latente è sempre positivo (sia nella transizione liquido-gas che in quella solido-liquido), il segno di dp/dT è determinato dal segno di $V_{II} - V_I$.

Se il volume molare della fase II è maggiore di quello della fase I (come è sempre nel caso di transizioni liquido-gas), dp/dT sarà positivo, il che significa che aumentando la pressione aumenta anche la temperatura a cui avviene la transizione. (È noto, ad es. che usualmente l'acqua bolle (si trasforma in vapore) a $100^\circ C$ se la pressione è di $1 atm.$, mentre occorrono temperature più elevate se la pressione è superiore ad $1 atm$, come avviene nelle pentole a pressione). Viceversa se $V_{II} < V_I$ (come accade in certe transizioni solido-liquido), un aumento di pressione comporta una diminuzione della temperatura di transizione. È questo il caso dell'acqua. È noto, infatti che il ghiaccio è meno denso dell'acqua, per cui a pressioni maggiori di $1 atm.$ la fusione ha luogo a temperature minori di $0^\circ C$.

8.5 Regola delle fasi. Diagramma di stato

Si è già visto (appendice G par.2) che quando lo stato di un sistema omogeneo venga rappresentato mediante tutte e sole le variabili estensive Y_i vale la relazione di Gibbs-Duhem:

$$\sum_{i=1}^n X_i dY_i = 0 \quad (8.15)$$

dove le X_i sono le corrispondenti variabili intensive. Si è anche sottolineato che la 8.15 è una diretta conseguenza dell'omogeneità del sistema, e cessa di valere se tale omogeneità non sussiste più. È questo appunto ciò che accade durante una transizione di fase: il sistema non è più omogeneo, ma è la sovrapposizione di (almeno) due fasi, ciascuna delle quali è omogenea per proprio conto. In questo caso una relazione di Gibbs-Duhem varrà, separatamente per ciascuna fase, ed il sistema dovrà separatamente soddisfare a ciascuna di esse.

Consideriamo ora un sistema termodinamico che può scambiare energia con l'esterno solo sotto forma di calore e lavoro delle forze di pressione. Supporremo inoltre che tale sistema sia costituito da n specie chimiche, e si trovi in uno stato in cui coesistono K fasi diverse.

Il numero delle variabili termodinamiche che individuano lo stato del sistema sarà dato da $n + 2$. Ad esempio si useranno i potenziali chimici di ciascuna specie, e, in aggiunta la variabile intensiva relativa a ciascuno dei due scambi energetici possibili:

$$\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n, T, p.$$

D'altra parte si potranno scrivere K equazioni di Gibbs-Duhem, una per ciascuna fase, e tali equazioni consentiranno di eliminare K delle $n + 2$ variabili. In definitiva il numero v di variabili indipendenti (varianza del sistema) sarà dato da:

$$v = n + 2 - K \quad (8.16)$$

La 8.16 è nota come “REGOLA DELLE FASI”, ed è dovuta a Gibbs. Essa è suscettibile di interpretazione geometrica: Per un sistema che sia in una sola fase, la 8.16 esprime che l'insieme degli stati, nello spazio $(n + 2)/dimensionale$ delle $n + 2$ variabili intensive, costituisce una varietà $|(n + 2) - 1|/dimensionale$. Se si hanno due fasi che coesistono, gli stati possibili devono stare lungo la intersezione sarà $|(n + 2 - 1) - 1|/dimensionale$, e così via.

Si noti che la costruzione della superficie di Gibbs mostrata al paragrafo 4 è un esempio particolare di tale regola. Nel caso infatti di un sistema ad un sol componente, le variabili intensive saranno la pressione p , la temperatura T ed il potenziale chimico μ . In tal caso la relazione di Gibbs-Duhem si scriverà:

$$SdT - Vdp + nd\mu = 0 \quad (8.17)$$

Ora, in una transizione di fase sia T che p non variano. La 8.17 implica allora che neanche μ deve variare: Il potenziale chimico deve essere identico per le due fasi. D'altra parte, essendo in generale

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad (8.18)$$

ne consegue che, alla transizione, la *funzione di Gibbs per mole di sostanza* deve essere identica nelle due fasi. È appunto tale uguaglianza che si è sfruttata per ricavare l'equazione di Clapeyron.

Considerando sempre una sola specie chimica, e rappresentando gli stati nel piano p, T , la regola delle fasi implica che tale piano sarà suddiviso in regioni, ciascuna delle quali corrisponde ad una singola fase (due gradi libertà).

I confini di tali regioni rappresenteranno stati in cui coesistono due fasi (un solo grado di libertà). Infine punti di intersezione fra tali confini corrisponderanno a stati in cui tre fasi coesistono (un solo grado di libertà). Un diagramma di questo tipo prende il nome di **DIAGRAMMA DI STATO** (v. fig.9).

8.6 Esempi di transizioni di fase.

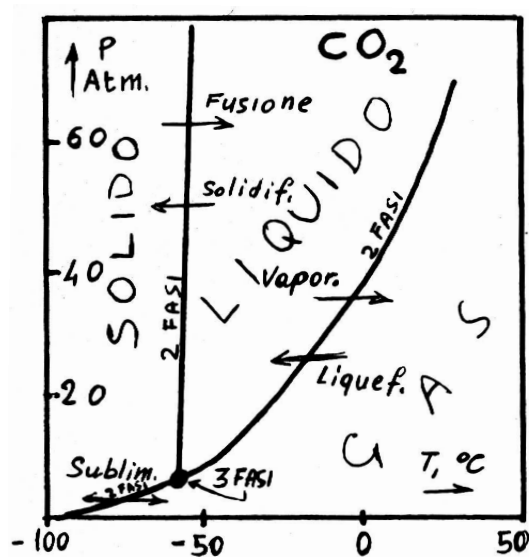


fig.9

Le transizioni di fase più comuni, note a tutti, sono le transizioni fra liquido e gas (vaporizzazione, liquefazione), fra solido e liquido (fusione, solidificazione) e fra solido e gas (sublimazione). Esistono, però, numerosi altri tipi di transizione. In generale si definisce come **FASE** di un sistema termodinamico, uno stato *omogeneo* del sistema. In tale stato il sistema ha certe proprietà (p.es. i coefficienti elastici e i coefficienti calorimetrici) che variano *con regolarità* al variare dello stato, finchè la fase resta la stessa. Inoltre un certo numero di proprietà **MICROSCOPICHE** si mantengono

costanti, al variare dello stato, finchè la fase resta la stessa: tale è ad es. il numero di coordinazione, cioè il numero di molecole “prime vicine” ad una assegnata molecola, o il tipo di simmetria con cui le molecole stesse sono spazialmente disposte. Nel passare da una fase all'altra le proprietà macroscopiche variano *bruscamente*. Inoltre variano anche in genere le proprietà microscopiche.

Si possono quindi distinguere, in generale, due fasi diverse da due punti di vista: macroscopico e microscopico. Dal punto di vista macroscopico due fasi sono da considerare distinte se, nel passare dall'una all'altra le proprietà macroscopiche variano bruscamente. Dal punto di vista microscopico due fasi si considereranno distinte se sono oggettivamente diverse in almeno un aspetto microscopico (p.es. la simmetria, o il grado di coordinazione e così via).

Così, ad esempio, è noto a tutti che lo zolfo può esistere in due varietà cristallografiche: rombica e monoclina.

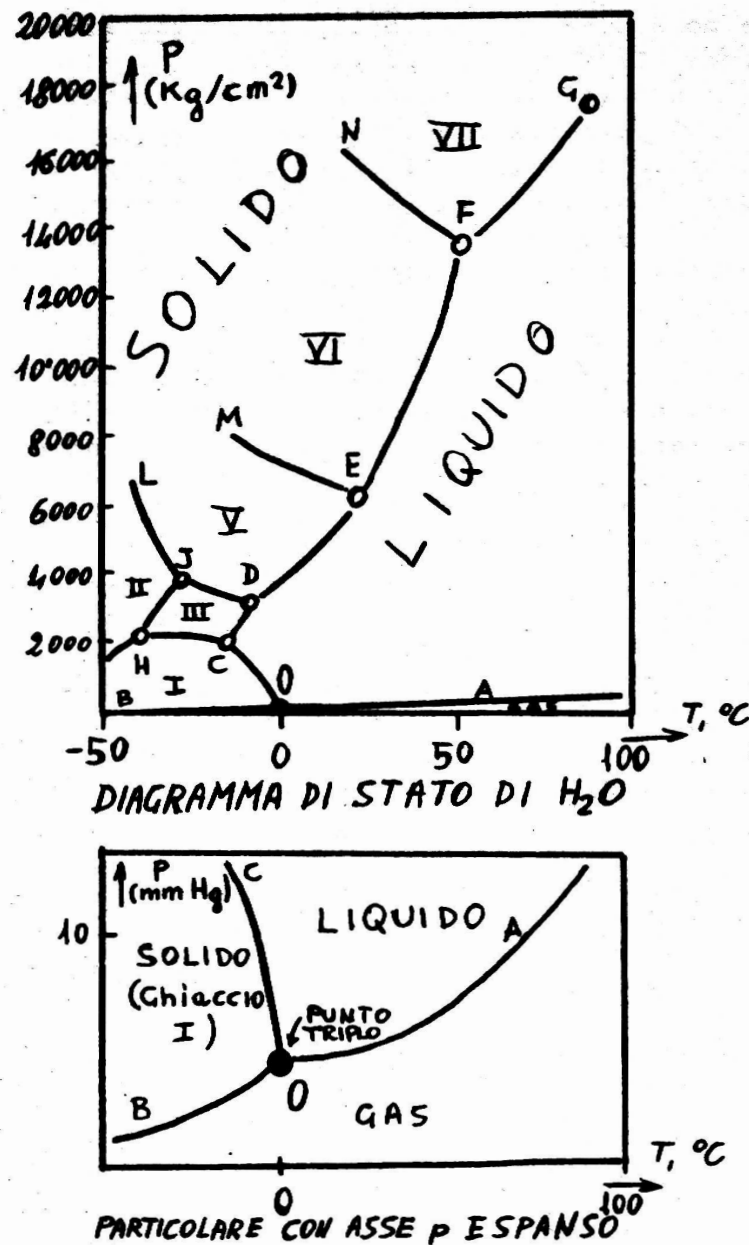


fig.10

Analogamente lo stagno esiste in due forme allotropiche: grigio e bianco. Ancora il carbonio può esistere come grafite e come diamante. Gli esempi potrebbero moltiplicarsi; in ogni caso il passaggio dall'una all'altra delle

forme indicate è una transizione di fase. Come conseguenza, il completo diagramma di stato di una sostanza è, generalmente, molto complicato. A titolo di esempio riportiamo in fig.10 il diagramma di stato dell'acqua. O è il punto triplo (coesistenza delle tre fasi solida, liquida e gassosa).

La fase solida (Ghiaccio) può, a sua volta, esistere in diverse fasi (caratterizzate da strutture diverse) che prendono il nome di ghiaccio I, II, III, V, VI, e VII (manca il IV, perché si hanno dubbi sulla sua esistenza). Punti come C, H, J, D, E, F sono punti tripli (zero varianti) in cui coesistono tre fasi. Linee come CD (liquido-solido) o HJ (solido-solido) sono linee di coesistenza per due fasi.

Altri esempi, meno familiari di transizioni di fase, sono i seguenti: È noto che i metalli presentano una certa resistenza al passaggio della corrente elettrica. Se però si abbassa sufficientemente la temperatura, si raggiunge un punto in cui la resistenza elettrica cade *di colpo* a zero, ed il metallo diviene SUPERCONDUTTORE. La transizione fra lo stato normale, in cui cioè esiste una resistenza elettrica, e lo stato superconduttore è una transizione di fase. Ancora, alcuni materiali (come Ferro, Cobalto, Nickel), sottoposti ad un campo magnetico si magnetizzano molto fortemente, e tale magnetizzazione persiste anche dopo che è scomparso il campo magnetico esterno. Tale proprietà prende il nome di FERROMAGNETISMO. Se però il materiale si scalda oltre una certa temperatura, perde bruscamente tali proprietà, e tale transizione è una transizione di fase.

Come terzo esempio si possono considerare due liquidi (come ad es. Anilina e cicloesano). Al disopra di una certa temperatura tali liquidi sono miscibili fra loro in qualunque proporzione. Al disotto solo due concentrazioni sono possibili, ed il miscuglio si separa in due fasi, in ciascuna delle quali è realizzata una di esse. Anche tale transizione è una transizione di fase.

8.7 Classificazione delle transizioni di fase: punti critici.

Nel paragrafo precedente abbiamo elencato alcuni esempi di transizioni di fase. Tali esempi hanno in comune, come già accennato, essenzialmente la subitanità della transizione, ed il fatto che il sistema passa bruscamente da un tipo di struttura ad un altro. D'altra parte le diverse transizioni di fase possono presentare aspetti diversi, come si vedrà dai seguenti esempi. Consideriamo dapprima la transizione liquido-gas. Si è già detto che in tale transizione la funzione di Gibbs (per mole) G è continua, ma presenta una angolosità alla transizione. Le sue derivate prime risultano, cioè discontinue.

In particolare la derivata

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

ha una discontinuità pari a $\Delta S = Q_L/T$, dovuta alla esistenza di un calore latente. Analogamente la derivata

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

ha una discontinuità che corrisponde alla variazione del volume (per mole di sostanza) nel passare dallo stato liquido allo stato gassoso. Infine, le derivate seconde

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = V\chi_T \end{aligned} \right\} \quad (8.19)$$

vanno all'infinito.

Viceversa, per una transizione del tipo metallo normale-metallo superconduttore, non solo G , ma anche le sue derivate prime S e V sono continue attraverso la transizione, indicando così che a tale transizione non è associato né un calore latente né una variazione del volume specifico. Sono solo le derivate seconde (sostanzialmente il calore specifico) ad essere discontinue.

Circostanze di questo tipo suggerirono ad Ehrenfest di classificare le transizioni di fase in transizioni del primo, del secondo, etc., ordine: una transizione, in questo schema, è di ordine *n/esimo*, se, derivando successivamente la funzione di Gibbs, la prima derivata discontinua che si incontra è quella di ordine n .

Secondo questa classificazione, la transizione liquido-gas è del primo ordine, quella a superconduttore del secondo ordine e così via.

In realtà tale classificazione non ha avuto molto successo, essendo di difficile verifica sperimentale: è infatti molto ambiguo il dover decidere dai dati sperimentali se, p.es., il calore specifico diviene effettivamente infinito (nel qual caso S sarebbe discontinua) o se resta finito e la transizione dovrebbe essere di ordine superiore al primo).

Oggi, in pratica, si preferisce dividere le transizioni di fase in due categorie: quelle che esibiscono un calore latente (S discontinua) e quelle che non lo esibiscono, catalogando queste ultime sotto il nome generico di “transizioni λ ”.

Dobbiamo ora notare una importante circostanza. Si è già avuto modo di notare, a proposito della transizione liquido-gas, l'esistenza di uno speciale stato (punto critico) corrispondente ai valori T_C , p_C , V_C . Con riferimento ad un diagramma del tipo “isoterme di Andrews”, si vede che in tale punto i volumi specifici relativi alle fasi liquida e gassosa divengono eguali. L'esperienza, inoltre mostra che, man mano che T tende a T_C , il calore latente diviene sempre più piccolo, tendendo a zero. Di conseguenza si ha che, al punto critico, la transizione liquido-gas cessa di essere del primo ordine e diviene una transizione λ . La stessa circostanza è riflessa nel diagramma di stato dal fatto che la linea rappresentante la coesistenza fra le due fasi, si arresta al punto critico, che appare così come un punto singolare nel diagramma. Viceversa la linea di coesistenza col solido prosegue indefinitamente.

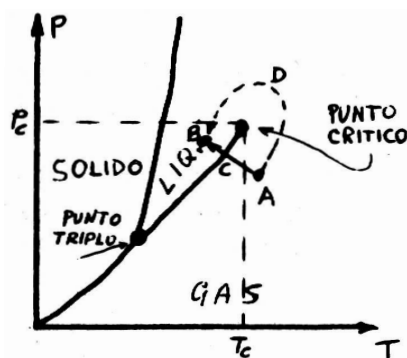


fig.12

In parole povere, le due fasi (liquida e gassosa) divengono indistinguibili punto critico, e l'equilibrio termodinamico diviene indifferente, fra le due fasi. Rifacendosi ad un diagramma di stato del tipo di fig.9 (vedi fig.12) ne consegue che è possibile effettuare una trasformazione ADB (come quella tratteggiata in figura) che porti da uno stato in cui il sistema è in fase gassosa ad uno in cui è in fase liquida *senza alcun cambiamento brusco* nelle proprietà del sistema. Ciò significa che la superficie di Gibbs $G = G(p, T)$ deve essere strutturata in modo che punti come A e B stiano

sullo stesso foglio (cfr. par.4, fig.7), nonostante che una trasformazione del tipo ACB (in fig.12) debba incontrare delle discontinuità.

8.8 Equazione di Van der Waals e superficie di Gibbs

Una indicazione sulla possibile struttura della superficie di Gibbs in vicinanza della coesistenza liquido-gas può essere offerta dall'uso dell'equazione di Van der Waals. Consideriamo una isoterma di Van der Waals sotto la temperatura critica (cfr. fig.13), e prescindiamo per il momento dal fatto

che il tratto di curva EC rappresenta stati instabili. Per la variazione della funzione di Gibbs, a temperatura costante T_1 , possiamo usare la relazione:

$$G(p, T_1) = G_0(p_0, T_1) + \int_{p_0}^p V dp \quad (8.20)$$

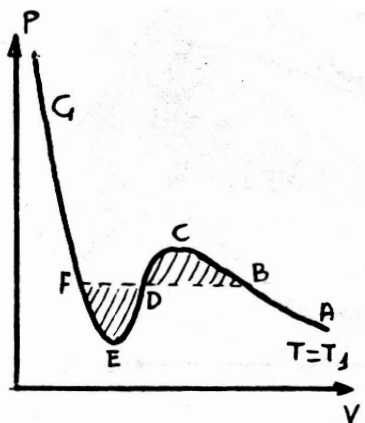


fig.13

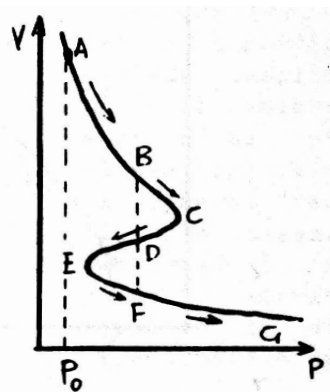


fig.14

L'integrale può essere valutato considerando l'area compresa fra la curva $V(p)$ e l'asse p (v.fig.14, identica alla 13 ma disegnata, per maggiore chiarezza con gli assi scambiati).

Fino al punto C , l'integrale è funzione crescente di p , e si otterrà per la G un tratto del tipo AC in fig.15. Fra C ed E , viceversa, l'area diminuisce al crescere di p , e si otterrà un tratto del tipo CE in fig.15. Da E in poi, l'area è di nuovo crescente, e si ha un tratto del tipo EG in fig.15. Il punto X in cui la curva interseca se stessa corrisponde sia al punto B di fig.14, che al punto F della stessa figura. Tali punti corrispondono ai punti di rugiada in cui, cioè $G(\text{liquido}) = G(\text{gas})$. Ciò significa che:

$$\int_B^F V dp = 0$$

ossia l'area BCD e l'area CDF devono essere eguali (tali aree sono tratteggiate in fig.13). Se ora si considera un'intera famiglia di isoterme di Van der Waals, a temperature sempre più prossime a quella critica T_C , si otterranno curve del tipo di quelle di fig.15, nelle quali però il tratto intrecciato XCE è sempre più piccolo e si riduce ad un punto per $T = T_C$ (cfr. fig.5). Per $T > T_C$ le isoterme di Van der Waals sono curve monotone, e di conseguenza la $G(p)$ risulta ad un sol valore. In fig.16 è illustrata la

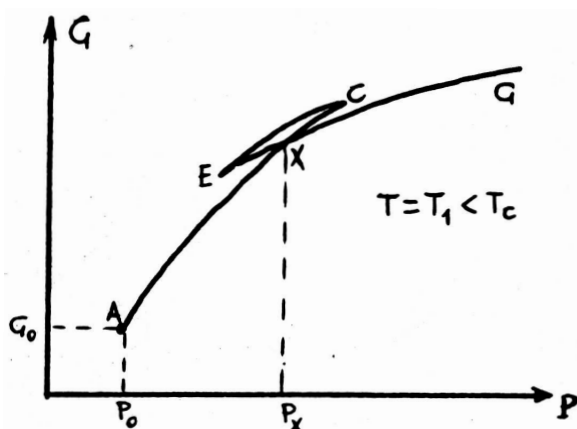


fig.15

forma della superficie $G(p, T)$ che consegue da una costruzione di questo tipo. La linea di punti tipo X corrisponde alla transizione del primo ordine (con discontinuità).

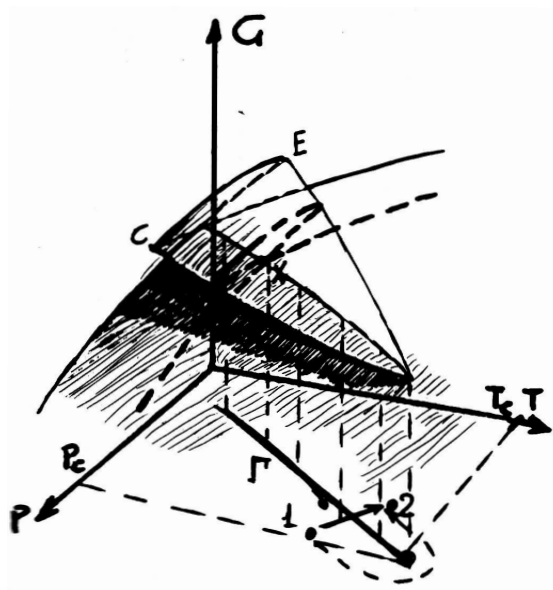


fig.16

La sua proiezione nel piano p, T corrisponde alla linea di coesistenza nel diagramma di stato. Tale linea si arresta in corrispondenza al punto p_C, T_C . Ivi la transizione non è più del primo ordine. Per $p > p_C$ e $T > T_C$ la superficie diviene semplice (a un sol valore) e non si ha più alcuna transizione. Come si vede si può passare dal punto 1 al punto 2 o attraversando la discontinuità, o aggirandola, come già visto in fig.12.

Concludiamo questo paragrafo notando che per quanto riguarda la transizione solido-liquido non si ha alcuna indicazione (né teorica, né sperimentale) dell'esistenza di un punto critico. In

altre parole, la corrispondente linea di transizione, nel diagramma di stato, non sembra debba avere un termine: la superficie di Gibbs, in questo caso, sembra dover dunque essere definitivamente della forma indicata in fig.7 piuttosto che di quella di fig.16.

H APPENDICE AL CAPITOLO 8

H.1 Diagramma di stato dell'Elio.

Un interesse particolare presenta lo studio del diagramma di stato dell'Elio, a bassa temperatura. Un tale diagramma è riportato in fig.17. Da tale diagramma si rilevano due peculiarità essenziali:

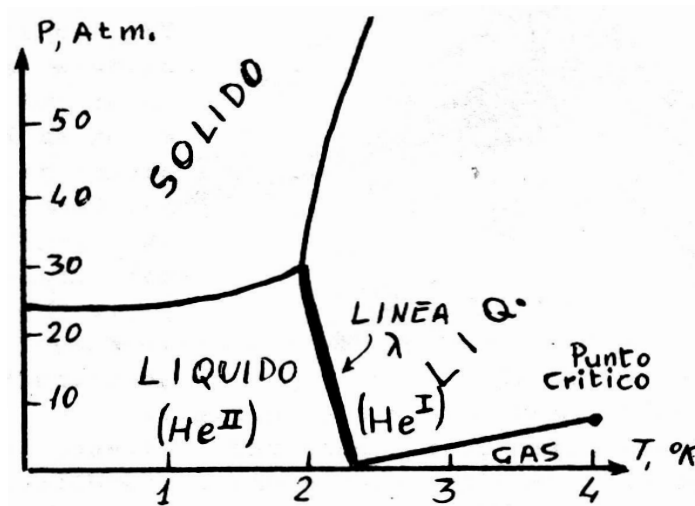


fig.17

La prima è che l'elio può esistere allo stato liquido anche a temperature prossime quanto si vuole allo zero assoluto (l'elio liquido è l'unico esempio di una fase liquida a $0\ K$). La seconda è che si hanno due specie di liquido (*I* e *II* in figura). La transizione gas-liquido è una usuale transizione del primo ordine, con punto critico, attraverso la quale il gas diviene Elio liquido I. A temperature ancor più basse ha luogo una seconda transizione, ed il liquido diviene Elio^{II}. Tale transizione è del tipo λ .

Il liquido in questa fase presenta un certo numero di proprietà caratteristiche, la più rilevante delle quali è che la sua viscosità è rigorosamente

nulla, mentre la sua conducibilità termica è infinita. In questa fase l'elio viene detto, appunto, SUPERFLUIDO.

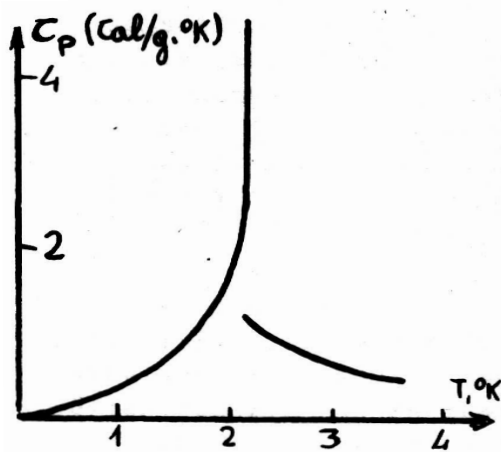


fig.18

La transizione $\text{Elio}^I \rightarrow \text{Elio}^{II}$ è una caratteristica transizione λ .

Entropia e volume sono continui attraverso la transizione, mentre C_p diverge (fig.18), presentando una caratteristica forma a “ λ ” da cui le transizioni di questo tipo hanno preso il nome. Nel caso dell'elio si ha una linea di punti λ (in grassetto in figura 17). Tuttavia una tale linea differisce da una usuale linea di coesistenza (del tipo ad es. relativo alla transizione liquido-gas) e non obbedisce ad una equazione del tipo di quella di Clapeyron. In quest'ultima, infatti, nel presente caso, sia il numeratore che il de-

nomiatore (che, in sostanza rappresentano le discontinuità in S e V) dovrebbero essere posti eguali a zero, e l'espressione resterebbe indeterminata.

Si può ottenere l'analogo della equazione di Clapeyron, sfruttando la continuità di S (o di V) così come al par.4 si è sfruttata la continuità di G .

Facendo $S = S(p, T)$, ed imponendo che, lungo la curva λ debba essere $dS_I = dS_{II}$, si trova:

$$\left(\frac{\partial S_I}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_I}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial p}\right)_T dp$$

o anche:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{(\partial S_{II}/\partial T)_p - (\partial S_I/\partial T)_p}{(\partial S_I/\partial p)_T - (\partial S_{II}/\partial p)_T} = \frac{1}{VT} \frac{C_{pII} - C_{pI}}{\alpha_{II} - \alpha_I} \quad (\text{H.1})$$

per cui ora l'equazione della curva è legata alla discontinuità di C_p e di α (derivate seconde della G), piuttosto che a quella di S e V , (derivate prime della G) come nel caso di transizioni del primo ordine.

H.2 Equilibrio termodinamico e punti critici

Si è visto nel presente capitolo come, nel caso della transizione liquido-gas si abbia uno stato (punto critico) in cui le proprietà delle due fasi tendono a

divenire identiche, per cui il sistema si trova in una sorta di equilibrio indifferente fra le due fasi stesse. Tutte le transizioni di tipo λ rientrano in tale categoria. Da questo punto di vista la trattazione termodinamica dei punti critici può essere considerata come un caso limite d'equilibrio, ed essere studiata in tal senso. Nella presente appendice esporremo sommariamente questo punto di vista, soffermandoci un pò di più per quanto riguarda il punto critico della transizione liquido-gas per un sistema semplice ad un solo componente.

Si è più volte rilevato che il comportamento termodinamico di un sistema è completamente caratterizzato dalla sua funzione caratteristica

$$U = U(X_1 \dots X_n) \quad (\text{H.2})$$

dove, al solito, le X_i sono le variabili estensive.

Considerato uno stato caratterizzato dai valori X_i^o , si può considerare uno sviluppo in serie di U nell'intorno di tale punto:

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{X_i=X_i^o} \delta X_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_k} \right) \delta X_i \delta X_k + \dots \quad (\text{H.3})$$

essendo le δX_i variazioni arbitrarie dei parametri che caratterizzano lo stato. Ricordando che $(\partial U / \partial X_i) = Y_i$ (la corrispondente variabile intensiva), la [H.3](#) può anche scriversi:

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^n Y_i^o \delta X_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k} u_{i,k} \delta X_i \delta X_k + \dots \quad (\text{H.4})$$

ove per brevità si è indicato

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_k} = u_{ik} \quad (\text{H.5})$$

Ora, il sistema si troverà in equilibrio se la variazione prima si annulla

$$\delta U = \sum_{i=1}^n Y_i^o \delta X_i = 0 \quad (\text{H.6})$$

(il che significa, in pratica, che le “forze generalizzate” Y_i^o sono equilibrate da forze eguali e contrarie). Inoltre tale equilibrio è stabile se la variazione seconda è positiva (condizione di minimo per la U):

$$\delta^2 U = \sum_{i,k} u_{i,k} \delta X_i \delta X_k > 0 \quad (\text{H.7})$$

I coefficienti di questa forma differenziale, e cioè le $u_{i,k}$, hanno un significato fisico immediato, come si vedrà nel seguito.

Se la [H.7](#) risultasse negativa, ciò indicherebbe che lo stato di equilibrio non è stabile. Il sistema dovrebbe allora separarsi in fasi diverse, per ciascuna delle quali fosse valida una relazione del tipo [H.7](#).

Poiché il punto critico appare come un limite fra stabilità e instabilità (divenendo ivi le fasi termodinamicamente equivalenti), si potrà assumere che in esso la [H.7](#) sia nulla.

Questa condizione potrà essere matematicamente espressa in maniera semplice se si riesce a ridurre la forma quadratica [H.7](#) ad avere i soli termini diagonali, ossia se si riesce ad effettuare un cambiamento di variabili $X_i \rightarrow Z_i$ tale che, per mezzo delle Z_i la [H.7](#) assuma la forma

$$\delta^2 U = \sum_{i=1}^n \lambda_i \delta Z_i^2 \quad (\text{H.8})$$

In tal caso la forma è definita positiva se e solo se

$$\lambda_i > 0 \quad (i = 1 \dots n)$$

e di conseguenza, perché la [H.8](#) possa annullarsi per variazioni non tutte nulle delle δZ_i , almeno uno dei λ_i deve annullarsi. Di conseguenza il punto critico sarà caratterizzato dall'annullarsi di almeno un λ_i .

Anche i coefficienti λ_i , come le $u_{i,k}$, hanno un immediato significato fisico, come vedremo nell'esempio che segue.

Considereremo un sistema semplice ad un componente, per una mole del quale si ha

$$U = U(S, V) \quad (\text{H.9})$$

Si può vedere che, in tal caso:

$$(u_{i,k}) = \begin{pmatrix} \frac{T}{C_V} & -\frac{T\alpha}{\chi_T C_V} \\ -\frac{T\alpha}{\chi_T C_V} & -\frac{C_p}{C_V \chi_T V} \end{pmatrix} \quad (\text{H.10})$$

la variazione seconda di U si scriverà allora

$$\delta^2 U = \frac{1}{2} u_{VV} \delta V^2 + \frac{1}{2} u_{SS} \delta S^2 + u_{VS} \delta V \delta S \quad (\text{H.11})$$

dove

$$u_{VV} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S; \quad u_{SS} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V; \quad u_{VS} = u_{SV} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right).$$

Proponiamoci di diagonalizzare la [H.11](#), ossia di renderla della forma:

$$\delta^2 U = \lambda_1 \delta\mu^2 + \lambda_2 \delta\nu^2 \quad (\text{H.12})$$

Per fare ciò consideriamo che:

$$\frac{1}{2} u_{VV} \delta V^2 + u_{VS} \delta V \delta S = \frac{1}{2} u_{VV} \left(\delta V + \frac{u_{VS}}{u_{VV}} \delta S \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{u_{VS}^2}{u_{VV}} \delta S^2$$

per cui risulta identicamente

$$\delta^2 U = \frac{1}{2} u_{VV} \left(\delta V + \frac{u_{VS}}{u_{VV}} \delta S \right)^2 + \frac{1}{2} \left(u_{SS} - \frac{u_{VS}^2}{u_{VV}} \right) \delta S^2$$

che è della forma [H.12](#) quando si faccia

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= u_{VV} & \lambda_2 &= \left(u_{SS} - \frac{u_{VS}^2}{u_{VV}} \right) \\ \delta\mu &= \left(\delta V + \frac{u_{VS}}{u_{VV}} \delta S \right) & \delta\nu &= \delta S \end{aligned} \right\} \quad (\text{H.13})$$

Vediamo ora il significato fisico dei due parametri λ_1 e λ_2 . Per λ_1 si ha subito (cfr. [6.42](#)):

$$\lambda_1 = u_{VV} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V_{\chi S}} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{1}{V_{\chi T}} \quad (\text{H.14})$$

Per quanto riguarda λ_2 , mostreremo che è

$$\lambda_2 = H_{SS} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{C_p} \quad (\text{H.15})$$

Infatti considerando $T = T(S, p)$ si ha

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp$$

Si può passare ora alle variabili S, V facendo $p = p(S, V)$ con il che

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S dV$$

e la precedente espressione diviene

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S dV$$

da cui si vede che con $V = \text{cost}$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

ma per la prima equazione di Maxwell:

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

quindi

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (\text{H.16})$$

D'altra parte:

$$\begin{aligned} \lambda_2 = u_{SS} - \frac{u_{VS}^2}{u_{VV}} &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \end{aligned}$$

che è proprio la [H.16](#).

Il punto critico è allora caratterizzato dall'essere $\lambda_2 = 0$, e cioè $C_p \rightarrow \infty$, come si era già rilevato.

Tornando ora alla matrice [H.10](#) delle μ_{ik} , se ne può considerare la matrice inversa, V_{ik} :

$$V_{ik} = \frac{U_{ik}}{D}$$

dove U_{ik} è il minore complementare di μ_{ik} , e D è il determinante della matrice μ_{ik} . Nel nostro caso risulterebbe:

$$(V_{i,k}) = \begin{pmatrix} \frac{C_p}{T} & \alpha \\ \alpha & V_{\chi T} \end{pmatrix}$$

Al punto critico $D \rightarrow 0$, per cui oltre a $C_p \rightarrow \infty$ si ha anche $\alpha \rightarrow \infty$, $\chi T \rightarrow \infty$.

Si noti infine che nel procedimento da noi seguito, i ruoli delle variabili S e V potevano essere invertiti, nel qual caso sarebbe risultato

$$\lambda'_1 = \frac{T}{C_V} \quad \lambda'_2 = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V_{\chi T}}$$

Il punto critico, determinato da $\lambda'_2 = 0$, condurrebbe comunque alle stesse conclusioni di prima, come è immediato vedere.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 8

G. BRUAT - Termodinamique - op.cit.

A.GUGGENEHIM - Termodinamica - op. cit.

Per la classificazione delle transizioni si veda:

A.B.PIPPARD - Classical Thermodynamics - op. cit.

Per la parte assiomatica trattata in appendice I.2:

L. TISZA: Generalized Thermodynamics, op.cit.

9 LA MATERIA ALLO STATO CONDENSATO

9.1 Lo stato liquido. Generalità

Da quanto visto nel paragrafo precedente, lo stato liquido è, sotto certi aspetti, molto simile allo stato gassoso. L'esistenza di un punto critico, che termina la curva di coesistenza liquido-vapore, consente, come già rilevato, la possibilità di passare *con continuità* dallo stato gassoso a quello liquido. Si è anche visto che, avvicinandosi al punto critico le proprietà della fase liquida divengono sempre più simili a quelle della fase gassosa. In pratica ciò che distingue un liquido da un gas (dal punto di vista macroscopico) è che il primo possiede un proprio volume, indipendentemente dal recipiente che lo contiene. Ciò significa che la pressione interna (cfr. cap.2, par.8) è sufficiente a mantenere insieme il fluido, anche senza l'ausilio di una pressione esterna.

Ragionando in termini di equazione di Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (9.1)$$

possiamo dire che, finchè $a/V^2 \ll p$ il sistema si trova in uno stato gassoso, mentre quando $a/V^2 \gg p$ il sistema si trova in uno stato liquido.

L'esperienza conferma questo modo di vedere le cose. Infatti per i liquidi usuali, lontani dal loro punto critico, la pressione interna a/V^2 risulta dell'ordine di $10^3 \div 10^4$ atmosfere, molto maggiore della normale pressione ambiente. Si può quindi dire che una (approssimativa) equazione di stato per i liquidi, può ottenersi dall'equazione di Van der Waals, trascurando il termine p in confronto ad a/V^2 . Si ottiene così:

$$\frac{a}{V^2}(V - b) = RT \quad (9.2)$$

Risultati migliori si possono ottenere usando l'equazione ai coefficienti viriali, con opportuna scelta del numero di termini e del valore dei coef-

ficienti. Nel seguito di questo paragrafo indicheremo le maggiori differenze *quantitative* fra stato gassoso e stato liquido, quest'ultimo considerato sempre molto lontano dal suo punto critico.

i) Il volume specifico del liquido è molto minore di quello del corrispondente gas (è questa la ragione della preponderanza del termine a/V^2), ossia la densità del liquido è molto maggiore di quella del gas.

ii) Il coefficiente di compressibilità isoterma

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

è, nei liquidi, molto minore che nei gas. Nell'etere di petrolio, ad es., che è uno dei liquidi più compressibili, un aumento di pressione di una atmosfera fa variare il volume solo di 2×10^{-4} parti. Per questo motivo è sempre possibile trascurare il lavoro messo in gioco da variazioni di pressione.

iii) Il coefficiente di dilatazione, α

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_p$$

è minore di quello di un gas, sebbene non eccessivamente (p.es. per un gas perfetto $\alpha \simeq 3,6 \times 10^{-3} K^{-1}$ per l'etere $\alpha \simeq 1,5 \times 10^{-3} K^{-1}$ per il mercurio $\alpha \simeq 1,8 \times 10^{-4} K^{-1}$

iv) Il coefficiente

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

è, viceversa molto maggiore che nei gas, a causa della scarsa compressibilità del liquido.

v) I calori specifici, C_p e C_V , generalmente variano parecchio al variare della temperatura. La loro differenza è sensibile (p. es. per il mercurio $C_p - C_V = 0,004 \text{ Cal/mole } K$, da confrontare con $C_p = 0,03 \text{ Cal/mole } K$) sebbene l'origine di tale differenza sia diversa nel caso dei liquidi da quella che vale nel caso dei gas.

Sappiamo che, in generale, si può scrivere:

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (9.3)$$

Ora, nel caso dei gas, l'energia interna dipende poco dal volume, ed il termine $(\partial U/\partial V)_T$ è generalmente molto piccolo (e sarebbe addirittura nullo nel caso di un gas perfetto). Il contributo maggiore alla 9.3 è allora dovuto al termine $(\partial V/\partial T)_p$ che nei gas è notevole. Viceversa tale termine è molto piccolo e trascurabile nei liquidi (cfr.iii), per i quali invece U dipende molto da V , per cui è il secondo addendo del secondo membro di 9.3 che dà il maggior contributo alla differenza $C_p - C_V$.

9.2 Tensione superficiale

Nel considerare le variabili estensive che intervengono nella descrizione di un sistema termodinamico, non si è presa in alcuna considerazione la estensione A della superficie che delimita il sistema, e ne racchiude il volume V . Si è in tal modo supposto implicitamente che l'energia non dipende da tale grandezza, o in altre parole, che una variazione di superficie, fatta mantenendo costanti tutte le altre variabili estensive, non produca alcuna variazione di energia interna.

Ora ciò è vero solo in prima approssimazione. Cerchiamo dapprima di precisare in senso fisico il concetto di superficie. In realtà tale precisazione non può prescindere da una indagine di carattere microscopico (molecolare), e noi ne daremo qui solo un cenno indicativo.



fig.1

Consideriamo (fig.1) un fluido di cui sia A la superficie libera. Un generico elemento di volume come dV_1 risentirà delle azioni del fluido circostante che lo circonda da ogni parte. Viceversa un elementino di volume come dV_2 , prossimo alla superficie libera, risentirà in modo ineguale delle azioni esercitate dal liquido sottostante e da quello soprastante, quest'ultimo essendo minore in

estensione. La distanza δ dalla superficie libera, al disotto della quale un elemento di fluido si troverà in una situazione analoga a quella in cui si trova dV_1 , dipenderà ovviamente dalla distanza a cui un elemento di fluido è in grado di esercitare ancora una azione sensibile su un altro elemento (raggio d'azione delle forze molecolari). A questo punto risulta logico assumere come "superficie fisica" uno strato superficiale di spessore $\bar{\delta}$. Le particelle di fluido che si trovano entro tale strato sono in una situazione fisica oggettivamente diversa da quella in cui si trovano particelle di fluido più interne. Di conseguenza se si varia la superficie di una massa fluida, pur senza variarne

il volume, varierà l'energia del sistema, dato che una quantità diversa di fluido dovrà distribuirsi nello strato superficiale, ove il contenuto energetico è diverso.

Si definisce TENSIONE SUPERFICIALE σ la variazione di energia libera, a volume e temperatura costante, (e quindi il lavoro che occorre compiere) per variazione unitaria di superficie:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T} = - \frac{\delta L}{\delta A} \quad (9.4)$$

dove con A si indica l'area, che ora deve essere compresa fra le variabili (estensive) che caratterizzano il sistema.

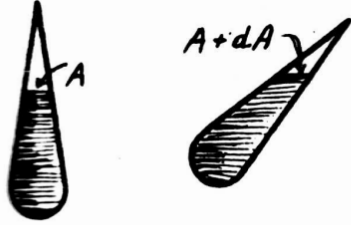


fig.2

Il coefficiente σ dipende sia dalla natura del fluido che dalla natura della sostanza da cui la superficie A lo separa. Usualmente tale sostanza è il vapore dello stesso liquido. Consideriamo ora un esperimento del tipo indicato in fig.2. In un sistema costituito da un liquido in equilibrio col suo vapore, si fa variare la estensione della superficie di separazione, mantenendo costante la temperatura.

Si ricordi che, in base alla regola delle fasi, un liquido in equilibrio col suo vapore dovrebbe essere considerato monovariante: una sola variabile, p.es. T , ne dovrebbe precisare lo stato, dato che l'altra variabile (p.es. p) resta individuata dal doversi trovare lo stato sulla curva di coesistenza (eq. di Clapeyron). In realtà, in base a quanto qui si sta precisando, lo stato sarà compiutamente individuato solo se si specifica anche l'estensione A della superficie. Ci si servirà perciò di *due* variabili, T ed A . Pertanto lo scambio infinitesimo di calore si scriverà:

$$\delta Q = C_A dT + k dA \quad (9.5)$$

ove C_A è il "calore specifico ad area costante", mentre il nuovo coefficiente calorimetrico k mette in relazione il calore scambiato con le variazioni (isoterme) di superficie. Per l'energia interna U si scriverà quindi

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q + \sigma dA = C_A dT + (\sigma + k) dA \quad (9.6)$$

e per l'entropia:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_A}{T} dT + \frac{k}{T} dA \quad (9.7)$$

Facciamo ora uso delle leggi della termodinamica, esprimendo che sia la 9.6 che la 9.7 sono differenziali esatti. Se ne deduce:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial A}\right)_T = \left(\frac{\partial(\sigma + k)}{\partial T}\right)_A$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_A}{\partial A}\right)_T = \left(\frac{\partial(k/T)}{\partial T}\right)_A$$

o anche, eseguendo i calcoli:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial C_A}{\partial A}\right)_T &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A + \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_A \\ \left(\frac{\partial C_A}{\partial A}\right)_T &= \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_A - \frac{1}{T} k \end{aligned} \right\} \quad (9.8)$$

confrontando le quali si ottiene:

$$k = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A \quad (9.9)$$

L'esperienza mostra che σ varia, diminuendo al crescere di T , di conseguenza k è diverso da zero e positivo.

Usando la 9.9 nella prima delle 9.8 si ottiene:

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial A}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_A \quad (9.10)$$

L'esperienza mostra che la derivata seconda della tensione superficiale è una quantità molto piccola.

Di conseguenza la 9.10 ci dice che il calore specifico non dipende, in pratica, dall'estensione della superficie, per cui potrà semplicemente, scriversi C in luogo di C_A .

Dalla 9.6 si vede infine che

$$(\sigma + k) = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A$$

rappresenta l'energia interna per unità di superficie.

In fig.2 bis è mostrato a scopo indicativo il valore di σ e di k nel caso dell'acqua.

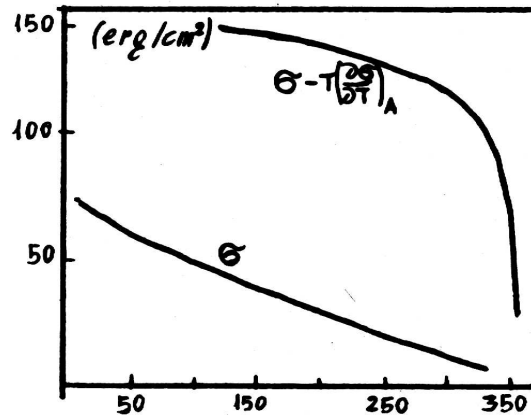


fig.2 bis

9.3 Influenza della tensione superficiale sulle transizioni di fase.

Come si è accennato nel paragrafo precedente, la regola delle fasi, e in particolare la monovarianza di un liquido in equilibrio col suo vapore, cade in difetto se avvengono variazioni nell'estensione della superficie di separazione liquido-gas. Nel presente paragrafo preciseremo questo concetto, mostrando come, ad una data temperatura, la pressione di equilibrio per la coesistenza liquido-gas sia diversa da quanto prevede la equazione di Clapeyron e dipenda dalla geometria della superficie di separazione liquido-gas.

Consideriamo pertanto un sistema liquido-vapore, a temperatura e pressione costante. L'equilibrio è, al solito, caratterizzato dall'essere G minima, e cioè $dG = 0$.

Poiché in generale, a T e p costanti e considerando anche l'energia di superficie:

$$dG = \mu dn + \sigma dA$$

per una trasformazione infinitesima in cui le moli di liquido diminuiscono di dn e quelle di gas, in conseguenza, aumentano di dn , dovrà essere

$$0 = dG = \mu_g dn - \mu_\ell dn + \sigma dA \quad (9.11)$$

ove dA rappresenta la variazione di superficie che consegue dalla evaporazione delle dn moli di liquido dalla 9.11 si ricava allora

$$\mu_\ell - \mu_g = \sigma \frac{dA}{dn} \quad (9.12)$$

da cui si vede che l'equilibrio non è più, come supposto prima, caratterizzato dall'eguaglianza dei potenziali chimici nelle due fasi. Questo ad es. è il caso

in cui la superficie di separazione sia piana e rimanga tale nel corso della evaporazione (v.fig.3a). Risulta infatti $\mu_\ell = \mu_g$ solo se $dA/dn = 0$. In tal caso l'equazione di Clapeyron continua ad essere valida. Se però ci si trovi nel caso di una interfaccia p.es. sferica (fig.3b), una variazione dn comporta una variazione dA . Più precisamente, poiché in tal caso si ha:

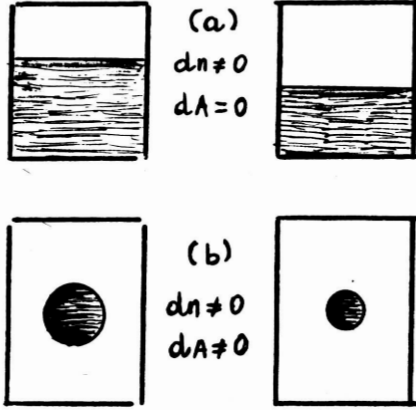


fig.3

$$dA = 8\pi r dr$$

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

dove r è il raggio e V il volume della sfera di liquido; essendo inoltre

$$V = \frac{Mn}{\rho_\ell}$$

dove M è la massa (molare), ρ_ℓ la densità del liquido ed n il numero di moli del liquido; ne consegue:

$$dA = \frac{2dV}{r} = \frac{2M}{\rho_\ell r} dn$$

e quindi

$$\frac{dA}{dn} = \frac{2M}{\rho_\ell r} \quad (9.13)$$

per cui in luogo dell'eguaglianza dei potenziali chimici, si avrà:

$$\mu_\ell - \mu_g = \sigma \frac{2M}{\rho_\ell r} \quad (9.14)$$

La 9.14 deve valere lungo tutta la linea di coesistenza di un liquido (in forma di bolla sferica) col suo vapore. Supponiamo ora di mantenere costante la temperatura, e deriviamo la 9.14 rispetto alla pressione. Poiché $(\partial\mu/\partial p)_T = V$, ed $M/V = \rho$ si otterrà:

$$\frac{1}{\rho_\ell} - \frac{1}{\rho_g} = \frac{2\sigma}{\rho_\ell r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial p} \right)_T \quad (9.15)$$

in cui si è trascurata la (piccola) variazione di ρ_ℓ con la pressione (approssimazione giustificata dalla piccolissima compressibilità dei liquidi).

Nella 9.15 inoltre si potrà trascurare $1/\rho_\ell$ in confronto ad $1/\rho_g$ (dato che $\rho_\ell \gg \rho_g$).¹ Si otterrà così

$$\frac{1}{\rho_g} = -\frac{2\sigma}{\rho_\ell r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial p} \right)_T$$

Allo scopo di integrare tale equazione, supporremo di poter applicare al vapore l'equazione di stato dei gas perfetti, sicché si potrà scrivere:

$$\rho_g = \frac{pM}{RT}$$

(questa, in realtà, è una grossa approssimazione, per cui il risultato finale va considerato come indicativo).

In tal modo, e separando le variabili, la precedente equazione diventa:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{2\sigma M}{\rho_\ell RT} \frac{dr}{r^2} \quad (T = \text{cost.})$$

Integriamo tale equazione fra un valore generico r ed il valore $r \rightarrow \infty$. Indicando con p_∞ la pressione corrispondente a tale valore del raggio (che corrisponde a quella che si avrebbe nel caso di una interfaccia piana), si otterrà il risultato:

$$p(T, r) = p_\infty(T) \exp \left(\frac{2\sigma M}{\rho_\ell RT} \cdot \frac{1}{r} \right) \quad (9.16)$$

La 9.16 è mostrata, in forma grafica (e per un assegnato valore di T) in fig.4.

Supponiamo ora che, alla temperatura assegnata, si abbia una certa pressione P_0 . Per tale valore della pressione solo bolle sferiche di un preciso raggio r_0 possono coesistere col loro vapore, in uno stato di equilibrio.

Per bolle di raggio $r < r_0$ la p_0 risulta inferiore alla p di equilibrio, per cui tali bolle evaporeranno, diventando sempre più piccole, fino a sparire del tutto. Se si hanno bolle di raggio $r > r_0$, risultando per tali bolle la p_0 superiore alla p di equilibrio si avrà ulteriore condensazione di vapore su di esse, che continueranno a crescere fino a che $r \rightarrow \infty$ (si ha cioè una interfaccia praticamente piana), dopodiché la p_0 diminuirà (per ulteriore condensazione) fino al valore p_∞ , (che è il valore previsto dall'equazione di Clapeyron). Si comprende quindi come, se a partire da un vapore (con $T < T_C$) se ne aumenta la pressione, allorché questa raggiunge il valore p_∞

¹Dalle approssimazioni che si fanno risulta ovvio che ci si limita a considerare stati molto lontani dal punto critico.

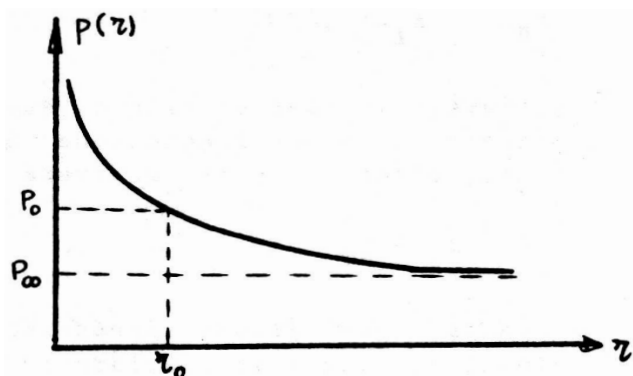


fig.4

a cui dovrebbe cominciare la liquefazione, questa in realtà non ha luogo. All'inizio, infatti, il liquido dovrebbe costituirsi in goccioline, di raggio $r \rightarrow 0$, per le quali quindi p è ancora molto minore della pressione di equilibrio. Al crescere ulteriore di p si finirà col raggiungere un valore per il quale la presenza inevitabile di impurità sotto forma di granellini microscopici sarà in grado di fornire nuclei di condensazione di raggio sufficiente. Da questo punto in poi il processo di condensazione può stabilirsi. È questa la ragione per la quale può ottenersi del vapore sovrassaturo (e, analogamente, del liquido surriscaldato) realizzando così i tratti “anomali” delle isoterme di Van der Waals (cfr. fig.8, tratti BD e AC).

9.4 Lo stato solido. Generalità.

Usualmente si usa caratterizzare lo stato solido come quello stato in cui un corpo possiede una propria forma ben definita, e presenta inoltre certe caratteristiche specifiche, quali tenacità, durezza, malleabilità, e così via. In realtà una tale distinzione risulta, se esaminata più da vicino, non abbastanza netta. Esistono delle sostanze che pur presentando le proprietà anzidette, a lungo andare finiscono col comportarsi come un liquido. Un esempio è offerto dalla pece (e simili sostanze). Se la temperatura ambiente non è troppo alta, un blocco di pece sembrerà mantenere la sua forma, ma dopo un tempo sufficiente (p.es. di alcune ore) mostrerà chiaramente di cominciare a colare, comportandosi così come un liquido, sia pure estremamente viscoso. La stessa cosa accade per altre sostanze, quali il vetro, sebbene il tempo occorrente perché il vetro possa “colare” deve essere misurato (a temperatura ambiente) in decenni piuttosto che in ore.

Per tutte le sostanze di questo tipo, inoltre, il passaggio allo stato liquido vero e proprio, avviene senza discontinuità, e proprietà quali la viscosità

variano gradualmente dai valori estremamente alti assunti nella fase “solida” a quelli, molto più inferiori, relativi alla fase liquida. Non si ha, cioè, una vera e propria transizione di fase fra i due stati che pertanto, dal punto di vista della termodinamica, vanno considerati come appartenenti ad un’unica fase.

Le sostanze solide che invece presentano una netta differenziazione dallo stato liquido e rispetto al quale presentano una netta transizione di fase, sono le sostanze cristalline. Tali sostanze sono caratterizzate dal fatto che la loro struttura microscopica è estremamente regolare. Gli atomi che le costituiscono sono disposti in posizioni ben precise, formando un aggregato che si ripete periodicamente nello spazio (cfr. fig.5), fino a costituire una struttura macroscopica regolare. Tale struttura può essere di dimensioni anche di parecchi centimetri, e allora si ha ciò che comunemente si chiama un cristallo.

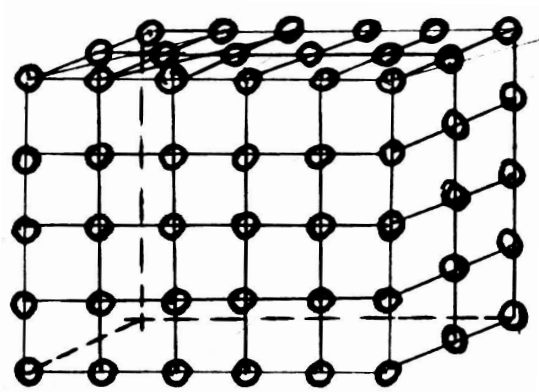


fig.5

Usualmente però tale struttura è molto inferiore al mm^3 , e si ha un microcristallo. Un solido è allora costituito da un aggregato di microcristalli. Entro ciascun microcristallo l'ordine è altamente rispettato sebbene tale ordine non si estende all'intero solido dato che i microcristalli costituenti sono generalmente orientati a caso. Sotto certi aspetti la regolarità di struttura di un cristallo ne facilita enormemente lo studio, come è facile immaginare. Occorre tuttavia rilevare

che, dal punto di vista della termodinamica, lo studio dello stato solido presenta una ulteriore difficoltà consistente nel fatto che, spesso, la conoscenza delle N variabili di stato non è sufficiente a determinare completamente lo stato stesso.

Facciamo un esempio. Consideriamo una molla elastica (fig.6) di cui indichiamo con ℓ la lunghezza (variabile estensiva), e con F la forza che sulla molla stessa è esercitata (variabile intensiva). Tali due variabili sono legate dalla “equazione di stato”

$$F = -k(\ell - \ell_0) \quad (T = \text{cost.}) \quad (9.17)$$

ove k è la costante elastica ed ℓ_0 la lunghezza a riposo della molla. Ad ogni

valore di F corrisponderà un ben preciso valore di ℓ e quindi lo stato del nostro sistema resta determinato. Tuttavia noi osserviamo che non sempre riproducendo un certo valore di F si torna ad avere lo stesso valore di ℓ . Se per esempio la molla è stata per lungo tempo sottoposta ad una rilevante forza, eliminando tale forza la molla risulta permanentemente deformata, e la sua lunghezza non sarà più ℓ_0 .

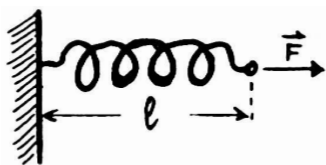


fig.6

Le leggi della meccanica ci dicono allora che si sono superati i limiti di elasticità, per cui la semplice legge 9.17 non vale più. In suo luogo dovremmo usare una legge più complicata, secondo la quale lo stato attuale del sistema (descritto da ℓ) dipende non solo dal valore attuale della situazione fisica (descritta da F), ma anche dalla storia passata di tale situazione.

È questo il fenomeno dell'isteresi, in base al quale l'effetto non è più univocamente determinato dal valore istantaneo della causa (cfr. fig.7).

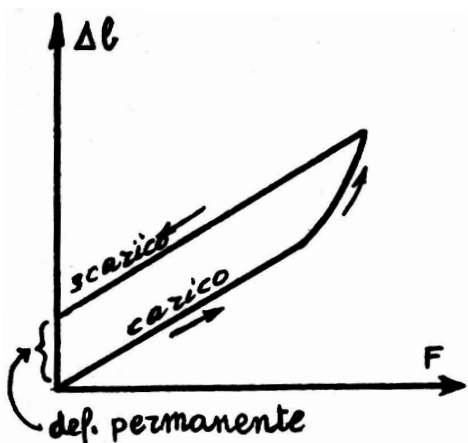


fig.7

In maggiore o minore misura i solidi presentano quasi sempre fenomeni di isteresi, nei confronti della maggior parte delle loro proprietà. Così i coefficienti di dilatazione e i calori specifici dipenderanno dalla passata storia termica, la magnetizzazione dalla passata storia magnetica e termica, e così via. Una ulteriore complicazione, nello studio dello stato solido, è offerta dai fenomeni di anisotropia. Un sistema fisico si dice OMOGENEO se le sue proprietà fisiche non dipendono dal particolare punto, ma sono costanti attraverso tutto il sistema.

Un sistema si dice ISOTROPO se, in un assegnato punto, le proprietà fisiche non dipendono dalla direzione. Facciamo un esempio: si è già visto al cap.1, par.7, tab.1 che il quarzo presenta due diversi coefficienti di dilatazione a seconda che si consideri una direzione parallela all'asse ottico del cristallo, o una direzione perpendicolare a questa: la dilatabilità del quarzo è diversa nelle diverse direzioni.

Ciò significa che coefficienti quali la dilatabilità stessa, la compressibilità etc, non sono più dei semplici numeri (scalari) ma sono dei TENSORI. Se,

per continuare l'esempio, consideriamo in un cristallo anisotropo un certo segmento orientato $\vec{\ell}$, di componenti $\ell_i (i = 1, 2, 3)$, relativo alla temperatura T , lo stesso segmento, alla temperatura T' dovrà essere espresso come

$$\ell'_i = \ell_i + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \ell_j (T' - T) \quad (9.18)$$

dove i nove coefficienti α_{ij} rappresentano il tensore di dilatazione.

In pratica si cerca di ovviare a queste complicazioni sia con l'uso di opportune tecniche matematiche (calcolo tensoriale) sia usando dei metodi approssimativi che si ritengono validi per piccole variazioni da uno stato ad un altro, e che successivamente possono essere corretti per tenere conto della situazione reale del cristallo.

9.5 Applicazioni a un semplice sistema solido

A titolo di esempio considereremo nel presente paragrafo un sistema solido unidimensionale (nel quale quindi non entrano considerazioni di anisotropia), e per il quale siano trascurabili i fenomeni di isteresi. Un tale sistema potrebbe essere rappresentato da una sbarra di acciaio. Trascurando ogni altro tipo di contatto energetico supporremo che il nostro sistema possa scambiare energia sotto forma termica (variabili T , S) e sotto forma elastica (variabili lunghezza ℓ e forza F). Applicando una forza F la lunghezza della sbarra varierà. Analogamente fornendole calore ne varierà la temperatura, ed inoltre la sbarra si dilaterà. La lunghezza, a forza costante, dipenderà dalla temperatura secondo la nota relazione

$$\ell = \ell_0(l + \alpha T) \quad (9.19)$$

essendo α il coefficiente di dilatazione. Per una variazione infinitesima di temperatura:

$$d\ell = \ell_0 \alpha dT \quad (9.20)$$

L'applicazione di una forza infinitesima dF (diretta secondo l'asse della sbarra) produrrà a sua volta una variazione di lunghezza

$$d\ell = \frac{\ell_0}{sE} dF \quad (9.21)$$

dove s è la sezione della sbarra ed E il modulo di elasticità (modulo di YOUNG). Complessivamente avremo quindi:

$$d\ell = \ell_0 \alpha dT + \frac{\ell_0}{sE} dF \equiv \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_F dT + \left(\frac{\partial \ell}{\partial F} \right)_T dF \quad (9.22)$$

Supponiamo di voler riscaldare la sbarra, mantenendone costante la lunghezza. Ciò implicherà l'applicazione di una forza. La relazione fra F e T si otterrà dalla 9.22 ponendovi $d\ell = 0$. Si ricaverà:

$$dF = sE\alpha dT$$

Per l'acciaio $\alpha \simeq 10^{-5}$, $E \simeq 1,6 \times 10^{12}$ (in unità CGS). Supponendo una sezione di 10 cm^2 , si ricava che all'aumento di temperatura di 1°C corrisponde una forza di circa 300 *chilogrammi peso*. Variazioni di temperatura di qualche grado producono facilmente forze di migliaia di chilogrammi.

Dalla 9.22 si ricava subito l'espressione per il lavoro elementare:

$$\delta L = F d\ell = F \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_F dT + \left(\frac{\partial \ell}{\partial F} \right)_T dF \quad (9.23)$$

Per quanto riguarda il calore infinitesimo, scambiato dal nostro sistema, scriveremo (conformemente al par.6, cap.6):

$$\delta Q = C dT + h dF \quad (9.24)$$

dato che abbiamo deciso di usare le variabili (intensive) T ed F per descrivere il sistema. Nella 9.24, C è la capacità termica a forza costante, mentre h rappresenta il calore di trazione, ossia il calore che occorre fornire (o sottrarre) al sistema per variarne la lunghezza mantenendo costante la temperatura. Per l'energia interna risulta allora l'espressione

$$dU = \delta Q + \delta L = \left[C + F \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_F \right] dT + \left[h + \left(\frac{\partial \ell}{\partial F} \right)_T \right] dF \quad (9.25)$$

e per l'entropia

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C}{T} dT + \frac{h}{T} dF \quad (9.26)$$

La condizione che dU sia un differenziale esatto implica che

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial F} \left[C + F \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_F \right] \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[h + \left(\frac{\partial \ell}{\partial F} \right)_T \right] \right\}_F$$

da cui si ricava

$$\left(\frac{\partial C}{\partial F} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_F - \frac{h}{T} \quad (9.27)$$

Analogamente la condizione che dS sia un differenziale esatto implica che:

$$\left(\frac{\partial}{\partial F} \frac{C}{T} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{h}{T} \right)_F$$

da cui si ricava:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial F}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_F - \frac{h}{T} \quad (9.28)$$

Il confronto fra la 9.27 e la 9.28 permette di ricavare il coefficiente calorimetrico h :

$$h = T\ell_0\alpha \quad (9.29)$$

Lo stesso risultato poteva ottenersi considerando il potenziale termodinamico relativo alle variabili T ed F , che è l'analogo della funzione di Gibbs. Per il suo differenziale si ha:

$$dG = -\ell dF - SdT \quad (9.30)$$

e deve quindi essere

$$\left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_F = \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T$$

(che è analoga ad una equazione di Maxwell).

D'altra parte

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\delta F}\right)_T = \frac{h}{T}$$

e si ha subito la 9.29.

9.6 Equazioni di Stato per i solidi

Nei casi più semplici (omogeneità, isotropia, assenza di isteresi, scambi energetici ridotti solo alla forma termica e al lavoro di forze di pressione), l'equazione di stato potrà assumere la forma di una relazione che lega il volume alla pressione (o viceversa), i coefficienti di tale relazione essendo funzioni della temperatura (il procedimento è del tutto analogo a quello relativo all'equazione ai coefficienti viriali). Un esempio di equazione di questo tipo è offerto dallo sviluppo di SLATER (Introduction to Chemical Physics, Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York 1939):

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = -\alpha_0(T) + \alpha_1(T)P + \alpha_2(T)p^2 + \dots \quad (9.31)$$

in cui le variazioni di volume sono sviluppate in serie della pressione, o analogamente:

$$P(V, T) = P_0(T) + P_1(T) \left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right) + P_2(T) \left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^2 + \dots \quad (9.32)$$

in cui la pressione è sviluppata in serie delle variazioni di volume. In dette formule V_0 è il volume a $p = 0$ e $T = 0$. Analogamente P_0 è la pressione necessaria a ridurre il volume a tale valore minimo V_0 .

Una espressione dello stesso tipo è quella fornita da BRIDGMAN (The Physics of High Pressure; G. Bell and Sons. Ltd; London 1949):

$$V(P, T) = V(0, T) [1 - A_1(T)p + A_2(T)p^2 - \dots] \quad (9.33)$$

Logicamente i coefficienti (α_i, P_i, A_i) che appaiono in tali relazioni non sono indipendenti, nel senso che è sempre possibile passare da una all'altra di queste tre forme di equazioni di stato. Può essere utile mostrare qualche esempio di come detti coefficienti possono essere relati a quantità misurabili sperimentalmente. Così, a pressione costante, si scriverà:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = V \alpha dT \quad (P = \text{cost.}) \quad (9.34)$$

essendo

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

il coefficiente di dilatazione a pressione costante. Dalla 9.34 si ha subito

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT$$

e, integrando :

$$\log \frac{V}{V_0} = \int_0^T \alpha dT \quad (P = 0)$$

da cui si ricava

$$\frac{V - V_0}{V} = \alpha_0 = \exp \left(\int_0^T \alpha dT \right) - 1 \quad (P = 0) \quad (9.35)$$

quantità che è misurabile sperimentalmente. Ancora derivando la 9.35 potremo scrivere

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V_0 \left(\frac{\partial \alpha_0}{\partial T} \right)_P$$

e poichè

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{ed anche} \quad \frac{V}{V_0} = \alpha_0 + 1$$

si ricava

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{1 + \alpha_0} \left(\frac{\partial \alpha_0}{\partial T} \right)_P \quad (9.36)$$

che fornisce il coefficiente di espansione termica, per ogni valore di T (ed a $P = 0$).

Analogamente, derivando la 9.31 rispetto alla pressione, e ponendo nel risultato $P = 0$, si ottiene per il coefficiente di compressibilità isoterma:

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V_0}{V} \alpha_1 = \frac{\alpha_1}{1 + \alpha_0} \quad (P = 0) \quad (9.37)$$

e così via di seguito.

Le equazioni di stato ora esaminate, hanno ovviamente il difetto di essere espresse come serie infinite (come del resto accade per l'equazione ai coefficienti viriali). È quindi logico che si sia cercato di ottenere una equazione di stato in termini finiti. Un esempio è fornito dalla equazione di MURNAGHAN. Tale equazione è fondata sulla assunzione che il coefficiente di compressibilità isoterma dipenda in maniera semplice dalla pressione. Più esattamente si suppone che il suo inverso

$$\frac{1}{\chi_T} = B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (9.38)$$

(che gli inglesi chiamano “Bulk Modulus”) sia funzione lineare della pressione ad ogni temperatura²

$$B_T(T, P) = B_0(T) + B_1(T)P \quad (9.39)$$

Si ricava subito l'equazione differenziale:

$$\frac{-dP}{B_0 + B_1 P} = \frac{dV}{V} \quad (T = cost) \quad (9.40)$$

che integrata fornisce

$$\log \frac{V^0}{V} = \frac{1}{B_1} \log \frac{B_0 + B_1 P}{B_0} \quad (T = cost) \quad (9.41)$$

(dove $V^0 \equiv V(0, T)$) che è una delle forme in cui può essere posta la equazione di Murnaghan.

Per vedere il genere di approssimazione contenuto in detta formulazione, scriviamo una espansione di $V(P, T)$, nell'intorno del punto $P = 0$, in serie di P (tipo 9.32), e scriviamo esplicitamente l'espansione fino al quarto ordine:

$$V = V^0 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{P=0} P + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial P^2} \right)_{P=0} P^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial P^3} \right)_{P=0} P^3 + \dots$$

²Questa assunzione è basata sui risultati sperimentali.

Ora, conformemente alla definizione 9.38 si ha:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{P=0}^T = \left(-\frac{V}{B_T}\right)_{P=0} = -\frac{V^0}{B_0}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial P^2}\right)_{P=0}^T = \left[-\frac{1}{B_T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{V}{B_T^2} \left(\frac{\partial B_T}{\partial P}\right)_T\right]_{P=0} = \frac{V^0}{B_0^2} \left[1 + \left(\frac{\partial B_T}{\partial P}\right)_{P=0}^T\right]$$

e, analogamente per le derivate successive che si esprimeranno per mezzo di potenze di B_T e per mezzo delle sue derivate successive.

Ne risulta:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{P}{B_0} + \frac{1}{2}(1 + B'_0) \frac{p^2}{B_T^2} + \frac{1}{6}[1 + 3B'_0 + 2(B'_0)^2 - B_0 B''_0] \frac{p^3}{B_T^3} +$$

$$+ \frac{1}{24}[1 + 6B_0 + 11(B'_0)^2 + 6(B'_0)^3 - 4B_0 B''_0 - 6B_0 B'_0 B''_0 + B_0^2 B'''_0] \frac{p^4}{B_T^4} + \dots$$

dove le derivate successive di B_T (valutate sempre a $T = cost$ ed a $p = 0$) sono state indicate, per semplicità con apici.

L'approssimazione di Murnaghan consiste nel porre eguali a zero tutte queste derivate, dalla seconda in poi. L'equazione di stato 9.41 equivale dunque ad uno sviluppo in serie *fino ad ordine infinito*, ma con i coefficienti delle potenze crescenti di p valutati in maniera parziale, e quindi approssimativa.

Recentemente è stato provato (O.L. Anderson, I. Phys. Chem. Solids, 27 547 (1966)) che questa approssimazione è in realtà molto buona, e riesce a dar conto dei fatti sperimentali per molti materiali fino alle più alte pressioni raggiungibili ed a temperatura ambiente.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 9

Si veda essenzialmente:

G. Bruhat - Termodinamique, op.cit.

Per una trattazione più avanzata e completa della termodinamica dello stato solido può vedersi:

D.C. Wallace: Thermodynamics of Crystals;

Johnn Weley & Sons. Inc. New York, 1972.

10 TERMODINAMICA E PROPRIETÀ MAGNETICHE DELLA MATERIA

10.1 Premessa

I fenomeni connessi al magnetismo, ed alla azione di campi magnetici sulla materia, sono oggetto di un capitolo a se della fisica, che usualmente viene studiato nel secondo corso.

Tuttavia i fenomeni magnetici in seno alla materia presentano aspetti che sono termodinamicamente importanti, sia per quanto riguarda l'applicazione delle leggi generali a scambi energetici diversi dal solito lavoro delle forze di pressione; sia per quanto riguarda lo studio di un tipo di transizione di fase diverso da quelli più comunemente considerati; sia, infine, per l'importanza pratica che sistemi magnetici assumono nel problema tecnico del raggiungimento di basse temperature.

Nel paragrafo 2 daremo qualche breve nozione di magnetismo, definendo le grandezze che dovremo usare. Ovviamente non potremo, in questa sede, dare giustificazioni dettagliate e rigorose dei (pochi) risultati che presenteremo, e rimandiamo per ciò al vol.III di questo Corso di Fisica.

10.2 Nozioni fondamentali di Magnetismo.

Gli scambi energetici che un sistema materiale subire ad opera di azioni magnetiche sono del tipo

$$\delta\varepsilon = \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (10.1)$$

Ivi $\vec{M}$ prende il nome di MAGNETIZZAZIONE, è una variabile estensiva, ed è l'analogo del volume nella relazione $\delta L = p dV$. La corrispondente variabile intensiva $\vec{H}$ prende il nome di CAMPO MAGNETICO. Nel seguito trascureremo il carattere vettoriale di $\vec{M}$ e di $\vec{H}$. Nel caso di sostanze isotrope (le uniche e qui considereremo) infatti, i vettori $\vec{M}$ ed $\vec{H}$ sono

paralleli, per cui la 10.1 può scriversi in forma scalare:

$$\delta\varepsilon = HdM \quad (10.2)$$

La magnetizzazione M rappresenta il momento magnetico del sistema considerato. Intuitivamente si può pensare ad una calamita, di cui M misura appunto la proprietà di essere tale¹. Il campo H rappresenta quella particolare situazione fisica con cui si accoppia la magnetizzazione, dando luogo ad azioni di forza. Sempre da un punto di vista intuitivo si può fare riferimento al campo delle forze di gravità, $\vec{g}$, che, accoppiandosi con la massa m dà luogo alla forza $m\vec{g}$. In maniera analoga, un corpo dotato del momento magnetico $\vec{M}$, in un campo magnetico $\vec{H}$ è soggetto non ad una forza, ma ad un MOMENTO meccanico, $\vec{m}$

$$\vec{m} = \vec{M} \wedge \vec{H} \quad (10.3)$$

In generale esiste una relazione che lega M ad H e alla temperatura T . Tale relazione costituisce la equazione di stato relativa a questo tipo di contatto energetico:

$$M = M(H, T) \quad (10.4)$$

Molto spesso l'equazione di stato può, con ottima approssimazione, essere posta sotto la forma semplice

$$M = \chi_M(T) \cdot H \quad (10.5)$$

che stabilisce una relazione di proporzionalità fra M ed H .

Il coefficiente $\chi_M(T)$ prende il nome di SUSCETTIVITÀ. Si possono avere due casi:

$$\chi_M(T) > 0 \quad (10.6)$$

nel qual caso il corrispondente sistema dicesi PARAMAGNETICO, oppure

$$\chi_M(T) < 0$$

ed indipendente dalla temperatura, nel qual caso il corrispondente sistema dicesi DIAMAGNETICO. È ovvio che i materiali diamagnetici presentano uno scarso interesse per la termodinamica. Noi non ci occuperemo più di essi in questa sede.

Un caso a parte è giocato dalle sostanze cosiddette FERROMAGNETICHE, per le quali l'equazione di stato 10.4 non può porsi sotto la forma

¹Usualmente con M si indica il momento magnetico per unità di volume. Nel seguito considereremo implicitamente sistemi aventi volume unitario.

semplice 10.5. Tali sostanze verranno esaminate brevemente nel prossimo paragrafo.

Notiamo ora che per un sistema magnetico (in cui non si considerino variazioni di volume), il primo principio assumerà la forma:

$$\begin{aligned} U &= U(S, M) = TS + HM \\ dU &= TdS + HdM \end{aligned} \quad (10.7)$$

di conseguenza

$$\begin{aligned} H &= \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_S & T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_M \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_M &= \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_S \end{aligned} \quad (10.8)$$

e si ha l'analogo di una equazione di Maxwell.

Infine, per un tale sistema, i calori specifici principali saranno:

$$\left. \begin{aligned} C_H &= \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_H \\ C_M &= \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_M \end{aligned} \right\} \quad (10.9)$$

che giocano, rispettivamente il ruolo di C_p e C_V .

10.3 Sostanze ferromagnetiche. Isteresi.

Vi sono, come annunciato nel par. precedente, sostanze per le quali

$$\chi_M(T) \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (10.10)$$

non risulta dipendere solo da T , ma dipende anche da H , in generale in modo complicato. Ciò significa, ovviamente che M *non* è semplicemente proporzionale ad H . Ma vi è di più: tali sostanze presentano quasi sempre fenomeni di ISTERESI. Il valore attuale di M , cioè, non è univocamente determinato dal valore attuale di H , ma dipende anche dai valori che H stesso aveva assunto in precedenza. In fig.1 è mostrata in maniera indicativa una situazione di questo genere: ad un assegnato valore $H = H_0$ corrispondono *due* valori possibili per M ; supponiamo per un momento che il valore effettivamente assunto dal sistema sia M_2 .

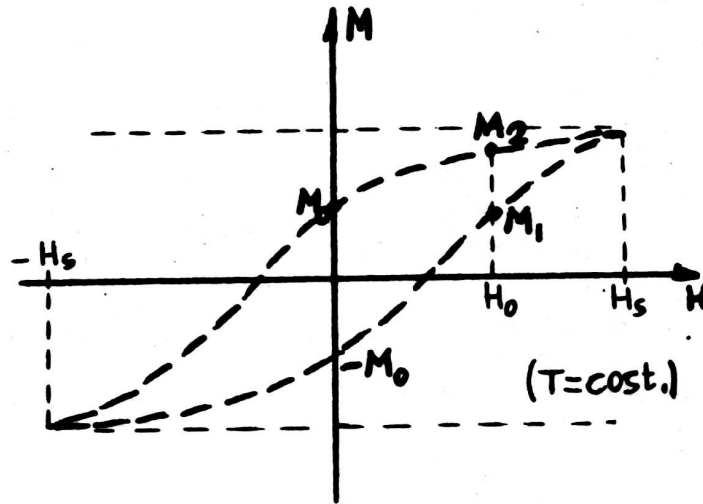


fig.1

Allora, facendo diminuire H ci si sposterà lungo la curva superiore nel senso indicato dalle frecce (In fig.1 valori negativi di H ed M corrispondono ad una inversione nel verso dei vettori $\vec{H}$ ed $\vec{M}$). Se, dopo che H ha raggiunto il valore $-H_S$ lo facciamo riaumentare, il punto rappresentativo si sposterà lungo il ramo inferiore della curva. Quando H , crescendo, sarà tornato al valore H_0 , il valore di M non sarà più M_2 , ma ora varrà M_1 . Affinchè M riacquisti il valore M_2 dovremo far aumentare H fino ad H_S , e quindi farlo diminuire di nuovo fino ad H_0 .

Si comprende che se H varia periodicamente da $-H_S$ a $+H_S$ e viceversa, il valore di M descriverà ogni volta la curva di isteresi, e l'area rinchiusa da tale curva rappresenterà di conseguenza l'energia magnetica (cfr. 10.2) che, ad ogni ciclo viene *dissipata* dal sistema, convertendosi in calore.

Si noti ancora che in tali sostanze si ha

$$M = M_0 \neq 0 \quad \text{per } H = 0 \quad (10.11)$$

Il valore M_0 di M dicesi *magnetizzazione residua*. Le usuali calamite sono oggetti che si trovano appunto in questa situazione.

10.4 Termodinamica dei sistemi magnetici.

L'espressione del primo principio sotto la forma 10.7:

$$dU = TdS + HdM$$

risulta valida a condizione che una variazione di volume del sistema non ne modifichi le proprietà magnetiche. In caso contrario non sarebbe lecito trascurare il termine $-pdV$ nell'espressione del primo principio.

Una valutazione di quanto sia valida l'approssimazione 10.7 può farsi, considerando una trasformazione a pressione e temperatura costante, in cui varii il campo magnetico H .

Si supponrà in generale che ciò comporti sia una variazione di M , che una variazione di V , e si considererà il rapporto R fra le due variazioni infinitesime pdV ed HdM :

$$R = \frac{p}{H} \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_{p,T} \quad (10.12)$$

D'altra parte, considerata la funzione di Gibbs $G = U - TS + PV$, per la quale, se si scrive

$$dU = TdS - pdV + HdM$$

risulta

$$dG = -SdT + Vdp + HdM \quad (10.13)$$

per cui

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,M} = V \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T,p} = H$$

da cui consegue la equazione di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,M} \quad (10.14)$$

che consente di scrivere la 9.11 sotto la forma

$$R = \frac{p}{H} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,M} \quad (10.15)$$

Supponiamo ora di aver a che fare con un sistema paramagnetico per il quale

$$M = \chi_M(p, T) \cdot H \quad (10.16)$$

di conseguenza la 10.15 si scriverà:

$$R = -\frac{p}{\chi_M} \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial p} \right)_T = \frac{\chi_T}{\chi_M} pV \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial V} \right)_T \quad (10.17)$$

dato che

$$\left(\frac{\partial \chi_M}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\chi_T \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial V} \right)_T$$

dove χ_T è la compressibilità isoterma.

La 10.17 consente di fare una valutazione di R . Nel caso di un gas $\chi_T = p$, sicché $p\chi_T \simeq 1$. Per tali sostanze però χ_M dipende pochissimo da V , sicché $V(\partial\chi_M/\partial V)_T \ll 1$.² Di conseguenza in questo caso risulta $R \ll 1$.

Nel caso di solidi $(\partial\chi_M/\partial V)_T$ può essere sensibilmente diverso da zero. In tal caso però la compressibilità è estremamente minore che nel caso dei gas, per cui $p\chi_T \ll 1$. Di nuovo ne consegue un valore molto piccolo per R .

Queste conclusioni giustificano l'approssimazione 10.7, in cui si trascura il contributo $p dV$ (ovviamente con ciò si descriveranno sistemi in cui non intervenga *in maniera diretta* lavoro delle forze di pressione).

Una volta assunta la validità della 10.7, varie relazioni termodinamiche possono facilmente essere ottenute da quelle già viste, semplicemente sostituendo formalmente $-V$ con M ed H con p . Otterremo così, dalle 6.38:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_M \\ \left(\frac{\partial C_H}{\partial H} \right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2} \right)_H = HT \left(\frac{\partial^2 \chi_M}{\partial T^2} \right)_H \end{aligned} \right\} \quad (10.18)$$

Per quanto riguarda il confronto fra C_H e C_M converrà partire dalle relazioni

$$\begin{aligned} C_H &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \\ C_M &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \end{aligned} \quad (10.19)$$

dato che $\delta Q = T dS$, e dove si considera $S = S(T, H)_0$, rispettivamente $S = S(T, M)$. Ora, nel secondo caso si avrà:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T dM$$

mentre si passerà alle variabili T, H facendo $M = M(T, H)$ per cui

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH$$

²La ragione di ciò sta nel fatto che l'origine fisica del legame fra M ed H , sta nella struttura atomica. In un gas gli atomi interagiscono molto poco fra di loro, ed una variazione di volume non ne modifica in modo apprezzabile le proprietà.

che sostituito nella precedente fornisce:

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T dH$$

da cui risulta subito:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

Tenuto conto della 10.19 si ricava allora

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (10.20)$$

dove si è usata l'equazione di Maxwell

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$$

che si ricava dalla $F = U - TS$; $dF = -SdT + HdM$.

La 10.20 può anche mettersi sotto la forma:

$$C_H - C_M = T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T} \quad (10.21)$$

ove si è usata la solita relazione

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_H = -1$$

Infine, tenendo conto che $M = \chi_M(T) \cdot H$ si ottiene l'espressione

$$C_H - C_M = \frac{TH^2}{\chi_M} \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial T} \right)^2 \quad (10.22)$$

Da tale espressione si vede subito che $C_H = C_M$ a campo magnetico nullo. Inoltre sarà $C_H > C_M$ oppure $C_H < C_M$ (a campo magnetico non nullo) a seconda che sia $\chi_M > 0$ (come nelle sostanze paramagnetiche) o $\chi_M < 0$ (come nelle sostanze diamagnetiche. In questo caso tuttavia χ_M dipende pochissimo da T , per cui si avrà $C_H \simeq C_M$).

In analogia a quanto visto per la compressibilità dei gas, oltre alla suscettibilità isoterma χ_M (eq.10.10), si può definire una suscettività adiabatica $\chi_M^{(s)}$:

$$\chi_M^{(s)} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S \quad (10.23)$$

e, sempre in analogia con la compressibilità (cfr. eq.6.44) si trova la relazione

$$\chi_M = \gamma_M \chi_M^{(s)} \quad (10.24)$$

che è l'analogo della formula di Reech, e dove $\gamma_M = C_H/C_M$.

10.5 L'uso delle proprietà magnetiche per il raggiungimento delle basse temperature.

Ci proponiamo di valutare il termine

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$$

Intanto dalla solita relazione

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

si può ricavare subito:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$$

dove si è usata la prima delle 10.19.

Il termine $(\partial S/\partial H)_T$ può essere valutato usando l'analogo della equazione di Maxwell, relativa alla funzione di Gibbs, che, in questo caso sarebbe $dG = -SdT - MdH$, la quale fornisce:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = H \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial T}\right)_H \quad (10.25)$$

In definitiva si ottiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = - \frac{TH}{C_H} \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial T}\right)_H \quad (10.26)$$

dalla quale si vede subito che se χ_M dipende da T , come accade nel caso di sostanze paramagnetiche, ad una variazione adiabatica di campo magnetico corrisponde una variazione di temperatura: questo effetto è noto come effetto magneto-calorico, ed è molto importante per il raggiungimento delle basse temperature.

Per valutare tale effetto considereremo una sostanza ideale, la cui suscettività segue rigorosamente la legge (di Curie):

$$\chi_M(T) = \frac{a}{T} \quad (10.27)$$

dove a è una costante positiva. (Tale legge è effettivamente seguita, sia pure in modo approssimativo, dai paramagneti). Con l'assunzione 10.27 la 10.25 diventa:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = H \left(\frac{\partial \chi_M}{\partial T}\right)_H = - \frac{Ha}{T^2}$$

sicch , si pu  calcolare l'entropia in funzione del campo:

$$S(H, T) = S(0, T) - \frac{1}{2} \frac{a}{T^2} H^2 \quad (10.28)$$

Si consideri ora un processo adiabatico reversibile, in cui si faccia passare il campo magnetico da un valore iniziale H al valore zero. Dovendo restare costante l'entropia, la temperatura varier  in modo da assicurare tale eguaglianza:

$$S(H, T_1) = S(0, T_2)$$

dove T_1 e T_2 sono le temperature iniziali e finali. L'uso della 10.28 conduce a scrivere:

$$S(0, T_1) - \frac{1}{2} \frac{a}{T_1^2} H^2 = S(0, T_2)$$

D'altra parte, con $H = \text{cost} = 0$, risulta $dS = C_0 dT/T$, essendo C_0 il calore specifico C_H , valutato per $H = 0$. Di conseguenza

$$S(0, T_2) - S(0, T_1) = C_0 \log \frac{T_2}{T_1}$$

e quindi

$$\log \frac{T_2}{T_1} = -\frac{1}{2} \frac{aH^2}{C_0 T_1^2} \quad (10.29)$$

Si vede subito che risulta $T_2 < T_1$, ossia nella demagnetizzazione adiabatica il corpo si raffredda. La presenza del termine T_1^2 nel denominatore della 10.29 mostra che tale effetto, molto piccolo a temperatura ambiente ($T_1 \simeq 300\text{ K}$), diviene invece rilevante quando si operi su sistemi che gi  si trovino a temperature molto basse (dell'ordine di 1°K), quali sono quelle raggiungibili per mezzo dell'elio liquido.

Dalla 10.28 si pu  vedere che:

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = C_0 + \frac{aH^2}{T^2} \quad (10.30)$$

Con T molto piccolo, C_0 diventa trascurabile e pu  porsi

$$C_H \simeq \frac{aH^2}{T^2}$$

Tale valore pu  sostituirsi nella 10.26, in cui per χ_M si faccia uso della 10.27, e si ottiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S \simeq \frac{T}{H} \quad (10.31)$$

ossia T varia proporzionalmente ad H .

Naturalmente i risultati ottenuti sono solo approssimativi. In particolare la legge di Curie 10.27 non è esattamente seguita, e la sua validità diviene sempre meno corretta quanto più diminuisce la temperatura. (Cfr. la 3^a legge della termodinamica.)

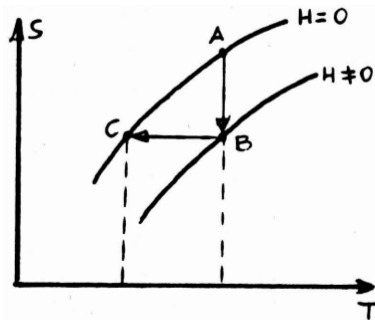


fig.2

Comunque, usando un sale paramagnetico cui la legge di Curie si applica abbastanza bene anche a bassissime temperature (come l'allume cromatico o il solfato doppio di rame e potassio), e demagnetizzandolo adiabaticamente a partire da un valore iniziale $H = 20.000$ Gauss, da una temperatura iniziale di 1 K , si riesce a raggiungere una temperatura dell'ordine di 10^{-3} K , ossia di solo qualche millesimo di grado assoluto. Una rappresentazione grafica può vedersi in fig.2. Ivi è qualitativamente rappresentata l'entropia di una sostanza paramagnetica,

in funzione della temperatura sia per $H = 0$ sia con $H = \text{cost} \neq 0$.

Come si vede dalla 10.28, $S(H, T) < S(0, T)$. Se ora magnetizziamo isotermicamente il sistema, il suo stato passerà da A a B , mentre ne diminuisce l'entropia. Eseguendo ora una demagnetizzazione (ossia riducendo H a zero) adiabatica reversibile (e quindi a S costante), lo stato del sistema si dovrà portare in C , con conseguente raffreddamento.

10.6 Transizione di stato Paramagnete-Ferromagnete.

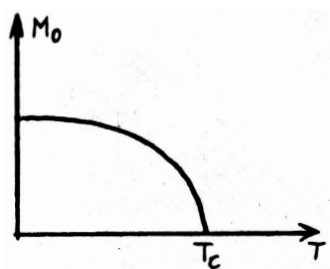


fig.3

Si è già visto (par.10.3, fig.1) come alcune sostanze (dette ferromagnetiche) possono esibire un momento magnetico $M_0 \neq 0$ anche in assenza di campo magnetico esterno H . Questa proprietà viene perduta quando la sostanza venga scaldata al disopra di una certa temperatura critica T_C , detta temperatura di CURIE. In fig.3 è mostrato l'andamento della magnetizzazione residua M_0 in funzione della temperatura T . Come si vede M_0 diminuisce al crescere di T e si annulla per $T = T_C$.

Al disopra della temperatura di Curie il materiale si comporta come un

paramagnete. La transizione fra lo stato ferromagnetico e quello paramagnetico è una transizione λ , e T rappresenta un punto critico.

Il parametro M_0 gioca qui un ruolo analogo a quello giocato dalla densità nel caso della transizione liquido-gas. In questo caso, al disotto di T il sistema può assumere l'uno dei due valori ρ_l oppure ρ_g . La sostanza ferromagnetica, al disotto di T_C può assumere un valore di magnetizzazione residua $+M_0$ oppure $-M_0$ (cfr.fig.1).

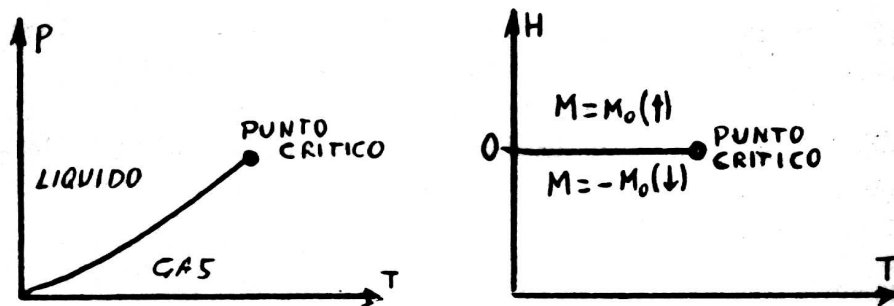


fig.4

In fig.4 è rimarcata tale analogia in due diagrammi di stato, P, T il primo, H, T il secondo. Nel primo caso la curva di coesistenza separa le due regioni $\rho = \rho_l$ o $\rho = \rho_g$. Nel secondo caso si ha una separazione fra le due regioni $M = M_0$ ed $M = -M_0$.

L'analogo della compressibilità isoterma $(\partial V / \partial p)_T$ è ora la suscettibilità isoterma χ_M che diverge, tendendo all'infinito al punto critico. L'analogo del calore specifico a pressione costante è ora il calore specifico a campo costante ($H = 0$), che, anch'esso, tende all'infinito per $T \rightarrow T_C$. A partire da queste analogie, la teoria di tale transizione di fase (punto critico) può essere svolta esattamente come nel caso della transizione liquido gas.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 10

Si veda essenzialmente:

A.B.Pippard. Classical Thermodynamics, op.cit.

11 CENNI DI TERMODINAMICA STATISTICA

11.1 Generalità

Nella parte iniziale di quanto testo si spesso avuto modo di accennare il fatto che le nozioni di energia interna o di calore sono delle nozioni essenzialmente macroscopiche, introdotte per sintetizzare comportamenti microscopici che sarebbe impossibile studiare come tali. Ovviamente è possibile, e noi l'abbiamo fatto, dare definizioni operative macroscopiche e dirette per queste grandezze, nelle quali i concetti microscopici non intervengono in alcun modo.

In tal modo calore ed energia interna sono introdotti come concetti primitivi. Analogamente il comportamento termodinamico dei sistemi è sintetizzato da opportuni coefficienti calorimetrici che vanno anch'essi considerati come primitivi, nel senso che non è possibile “spiegarli” in termini di proprietà più elementari. Da un atteggiamento di questo genere nasce la termodinamica, come noi la abbiamo fin qui svolta.

Una posizione diversa può essere quella di partire invece da considerazioni microscopiche, riconoscendo alle grandezze macroscopiche il significato di “valori medi” (dove “medio” va interpretato in un senso opportuno). In tal modo sia le grandezze macroscopiche quali energia interna e calore, che i coefficienti calorimetrici ricevono una interpretazione ed una spiegazione in termini di proprietà microscopiche elementari proprie dei costituenti la materia (atomi, molecole).

Sostanzialmente si possono distinguere tre modi, fra loro complementari, di affrontare il problema:

La teoria cinetica, la termodinamica statistica, la meccanica statistica¹.

Nella teoria cinetica, che si occupa essenzialmente dello stato gassoso, si cerca di risalire dalla dinamica dei singoli atomi alle proprietà macro-

¹Questa distinzione non è rigorosa. Noi qui la facciamo solo allo scopo di fissare le idee, e la classificazione da noi fatta può non rispecchiare quanto si riporta in altri testi.

scopiche quali pressione, temperatura, energia interna etc. Poichè è impossibile seguire in dettaglio la cinetica del singolo atomo, si fa uso di una “funzione di distribuzione”

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

tale che

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} = N$$

dove N è il numero totale di particelle, mentre

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v}$$

rappresenta il numero di atomi che, all'istante t , si trovano entro un certo volumetto $d\vec{r} = dx dy dz$ centrato in $\vec{r}$ ed hanno velocità compresa in un intervallo $d\vec{v}$ intorno al valore $\vec{v}$.

Lo stato di equilibrio (termodinamico) del sistema potrà allora essere descritto per mezzo del valore asintotico della f assunto per $t \rightarrow \infty$. Il problema centrale della teoria cinetica è allora di determinare la f e la sua evoluzione temporale, per un assegnato sistema, a partire dalle proprietà (massa, interazioni) degli atomi costituenti.

Nella termodinamica statistica invece il ruolo fondamentale è giocato dall'INSIEME (o, con vocabolo internazionalmente adottato “ENSEMBLE”). Un “Ensemble”, è una collezione ideale di un numero infinito di sistemi simili al sistema reale in studio. In tale collezione tutti i comportamenti sono statisticamente possibili, e si studia allora il “comportamento medio” che si assume essere quello che effettivamente descrive il sistema reale. La termodinamica statistica descriverà pertanto non solo il comportamento effettivo (=più probabile) del sistema, ma anche la possibilità che, nella realtà, si manifestino scostamenti più o meno marcati dal comportamento medio (fluttuazioni).

Infine la meccanica statistica (e la meccanica analitica) si occupa di questioni estremamente generali, cercando di estrarre dai comportamenti dinamici particolari di singoli sistemi, le caratteristiche più generali che derivano esclusivamente dalla struttura delle leggi del moto.

Nei primi paragrafi di questo capitolo mostreremo alcuni semplici esempi di applicazioni di teoria cinetica. Tratteremo quindi della termodinamica statistica. Infine nel successivo capitolo daremo qualche cenno di meccanica statistica.

11.2 La pressione nella teoria cinetica. Gas perfetti e gas reali.

Come esempio di applicazione delle teorie cinetiche mostreremo in questo paragrafo come sia possibile ricavare la pressione esercitata da un gas a partire da considerazioni microscopiche.

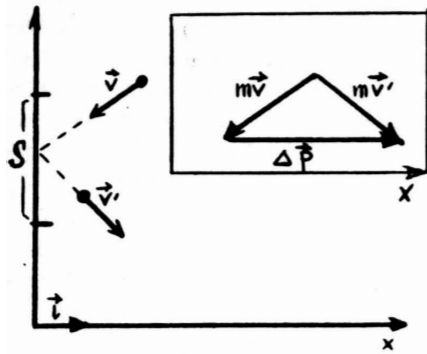


fig.1

Supporremo di aver a che fare con una mole di gas contenuto in un recipiente di volume V . Come modello per il gas, supporremo che questi sia costituito da molecole puntiformi (prive di dimensioni) di massa m . Inoltre supporremo che tali molecole non esercitino alcuna azione l'una sull'altra. Indicheremo con N (numero di Avogadro) il loro numero.

Sia S (fig.1) una porzione di parete del recipiente che contiene il gas. Una molecola di massa m e velocità $\vec{v}$ urterà la parete. Supponendo l'urto elastico, essa ne rimbalzerà con una velocità $\vec{v}'$, eguale in modulo a $\vec{v}$, ma tale che la componente ortogonale alla parete si sia invertita. Indicando con x tale direzione sarà cioè

$$\left. \begin{aligned} v_x &= -v'_x \\ v_y &= v'_y \\ v_z &= v'_z \end{aligned} \right\} \quad (11.1)$$

La quantità di moto della molecola sarà allora variata della quantità

$$\Delta \vec{p} = m\vec{v}' - m\vec{v} = 2mv_x \vec{i} \quad (11.2)$$

essendo $\vec{i}$ il versore dell'asse x .

Sia ora $n(\vec{v})$ una funzione di distribuzione tale che

$$n(\vec{v})d\vec{v} = n' \quad (11.3)$$

con n' numero di molecole per unità di volume aventi velocità compresa fra $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$

Di tali molecole, urteranno la porzione S di parete nell'intervallo di tempo Δt tutte quelle contenute in un volume di base S ed altezza $v_x \Delta t$ (v. fig.2), e cioè un numero:

$$n(\vec{v}) \cdot S v_x \Delta t d\vec{v}$$

La quantità di moto complessiva di tali molecole subirà allora una variazione pari a:

$$d\Delta p = 2mS\Delta t n(\vec{v})v_x^2 d\vec{v}$$

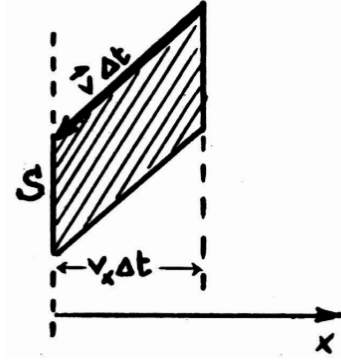


fig.2

Il considerare tutte le possibili molecole che urtano la parete equivale ad integrare la espressione $d\Delta p$ rispetto a tutti i valori possibili di $\vec{v}$. Ora tali valori saranno tutti quelli che ammettono una componente *negativa* per v_x , ossia tali che le molecole vadano *verso* la parete. Presupponendo una isotropia nella distribuzione delle velocità tale numero è la metà del totale, per cui la variazione totale della quantità di moto subita dalle molecole che urtano la porzione S di parete sarà data da:

$$\Delta \vec{p}_{tot} = 2mS\Delta t \vec{i} \cdot \frac{1}{2} \int n(\vec{v})v_x^2 d\vec{v} \quad (11.4)$$

l'integrale essendo esteso a *tutti* i valori di $\vec{v}$. Notiamo ora che la quantità

$$\frac{1}{n} \int n(\vec{v})v_x^2 d\vec{v} = \langle v_x^2 \rangle \quad (11.5)$$

rappresenta il valore medio di v_x^2 . Nella 11.5, $n = N/V$ è il numero di molecole (con qualunque velocità) per unità di volume.

Pertanto la 11.4 si scriverà

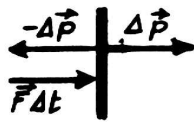


fig.3

$$\Delta \vec{p}_{tot} = nmS\Delta t \langle v_x^2 \rangle \vec{i} \quad (11.6)$$

In conseguenza di tale variazione di quantità di moto la parete dovrebbe recedere sotto gli urti, acquistando una quantità di moto eguale e opposta $-\Delta \vec{p}_{tot}$. La Parete resterà ferma se su di essa agirà una forza $\vec{F}$ tale che

$$\vec{F}\Delta t = \Delta \vec{p}_{tot}$$

ossia

$$\vec{F} = nmS \langle v_x^2 \rangle \vec{i} \quad (11.7)$$

Ora, per definizione la pressione $p_{(x)}$ agente sulla parete S , normale all'asse x , è:

$$p_{(x)} = \frac{\vec{F} \cdot \vec{i}}{S}$$

per cui si ricava subito:

$$p_{(x)} = nm \langle v_x^2 \rangle \quad (11.8)$$

Lo stesso ragionamento può farsi rispettivamente per la pareti normali agli assi y e z (supponendo un recipiente di forma parallelepipeda), e si trova:

$$\begin{aligned} p_{(y)} &= nm \langle v_y^2 \rangle \\ p_{(z)} &= nm \langle v_z^2 \rangle \end{aligned} \quad (11.9)$$

Ora l'ipotesi di isotropia nella distribuzione delle velocità esige che sia

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad (11.10)$$

e ne risulta subito

$$p_{(x)} = p_{(y)} = p_{(z)} = p \quad (11.11)$$

conformemente alla legge di Pascal (secondo la quale la pressione che un fluido esercita su una superficie è indipendente dall'orientazione dalla superficie). Sommando allora le tre relazioni 11.8 e 11.9 si otterrà:

$$3p = nm (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = nm \langle v^2 \rangle \quad (11.12)$$

essendo

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

il valore quadratico medio della velocità. La 11.12 può scriversi sotto la forma:

$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) \quad (11.13)$$

che mostra come la pressione risulti proporzionale alla densità n ed alla energia cinetica media a

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

Poichè poi $n = N/V$, la 11.13 consente anche di scrivere:

$$pV = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle \right) \quad (11.14)$$

dove $M = Nm$ è la massa molare del gas.

Se si confronta la 11.14 con l'equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = RT$$

si trova che l'energia cinetica media dipende solo dalla temperatura (e viceversa) secondo la relazione

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT \quad (a) \\ \text{o anche} \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (b) \end{array} \right\} \quad (11.15)$$

dove $k_B = R/N$ è la costante di Boltzmann, pari a $1,3805 \times 10^{-23} \text{ Joule/K}$. Vedremo in seguito che la 11.15(b) è un caso particolare di una relazione generale nota come principio di equipartizione dell'energia.

In base al modello che abbiamo qui studiato è facile rendersi conto che, nel caso in cui le molecole esercitino delle interazioni attrattive l'una all'altra, la pressione risulta *minore* di quella che si avrebbe in assenza di interazione.

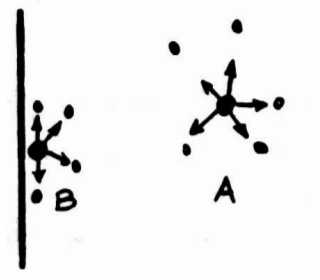


fig.4

Infatti una molecola come A (fig.4), in seno al gas, è più o meno uniformemente circondata da altre molecole, le cui forze attrattive si bilanciano. Di conseguenza la molecola non è soggetta, mediamente, ad alcuna forza, e si muoverà di moto (mediamente) uniforme. La sua energia cinetica media sarà conforme alla 11.15(b). Quando però la molecola si avvicina alla parete come in B (fig.4), si avrà una forza risultante diversa da zero e diretta verso l'interno. Tale forza rallenterà il moto della molecola che urterà la parete con velo-

cità minore di quella che aveva in A . Di conseguenza la quantità di moto scambiata, e quindi la pressione, sarà minore di quanto richiesto dalla 11.15. Affinchè la 11.15 sia ancora valida occorrerà allora inserirvi una pressione p' data dalla pressione p *misurata sulla parete*, più un termine correttivo che tenga conto di quanto tale pressione misurata differisce (in meno) da quella corrispondente allo stato di moto effettivo (in A) delle molecole. Di qui l'origine del termine correttivo a/V^2 che compare nella equazione di Van der Waals.

11.3 L'equazione di Boltzmann.

Come detto nel par.1, scopo centrale delle teorie cinetiche è determinare la funzione di distribuzione $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ e la sua evoluzione temporale. Nel presente paragrafo cercheremo di affrontare tale problema, secondo uno

schema dovuto essenzialmente a Boltzmann. Come già detto la funzione $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ deve essere tale che:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} \quad (11.16)$$

rappresenti il numero di molecole aventi velocità compresa fra $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ e posizione compresa $\vec{r}$ e $\vec{r} + d\vec{r}$ (dove $\vec{r}$ sta per x, y, z e $d\vec{r}$ per dx, dy, dz).

La f dovrà in ogni caso soddisfare alla condizione di normalizzazione

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} = N \quad (11.17)$$

l'integrale essendo esteso a tutto il volume contenente il gas e a tutte le possibili velocità, N essendo il numero totale di molecole.

Cominciamo col supporre che le molecole non possano collidere fra loro, sicché il loro moto è determinato solo dalla velocità iniziale e dalle forze agenti su di esse.

Se, all'istante t , una molecola di massa m si trova nel punto $\vec{r}$ con velocità $\vec{v}$, ed è sottoposta alla forza $\vec{F}$, all'istante $t + dt$ essa si troverà nel punto $\vec{r} + \vec{v}dt$, ed avrà velocità

$$\vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt$$

La funzione di distribuzione deve allora soddisfare il seguente requisito che consegue dalle leggi della dinamica:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{r} + \vec{v}dt, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt, t + dt) \quad (11.18)$$

La 11.18 esprime la circostanza che le molecole che all'istante t si trovano in $\vec{r}$ con velocità $\vec{v}$ all'istante $t + dt$ si troveranno in $\vec{r} + \vec{v}dt$ e con velocità

$$\vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt$$

come detto prima.

In realtà le collisioni fra molecole alterano questo semplice stato di cose. Infatti, al tempo $t + dt$, alcune molecole, che all'istante t occupavano una qualunque posizione e avevano una qualunque velocità, potranno acquistare al tempo $t + dt$ la posizione $\vec{r} + \vec{v}dt$ e la velocità

$$\vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt$$

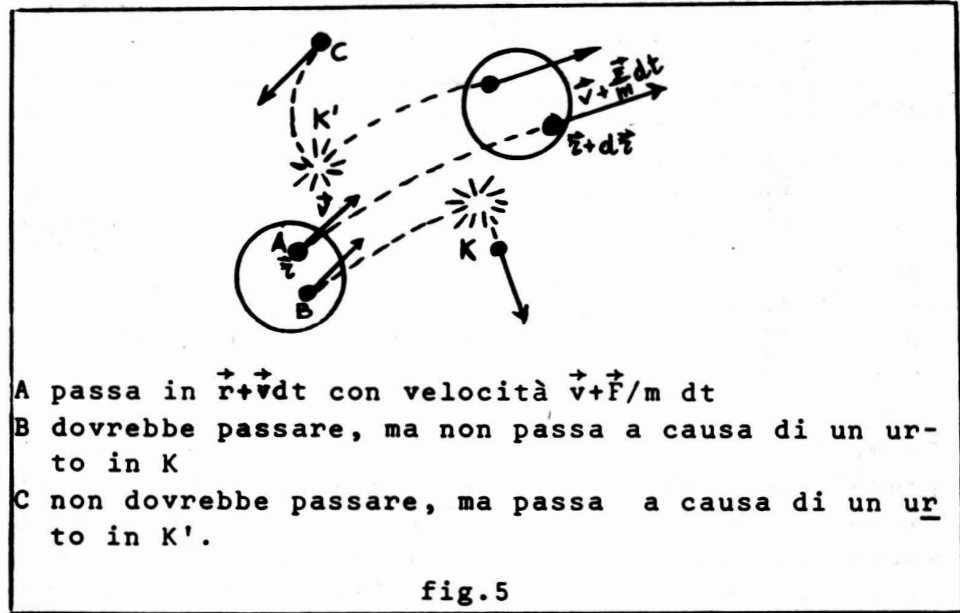
a causa di un urto. Inoltre alcune molecole che all'istante t si trovavano in $\vec{r}$ con velocità $\vec{v}$, all'istante $t + dt$ potranno *non* trovarsi in $\vec{r} + \vec{v}dt$ con velocità

$$\vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt$$

in quanto possono aver subito un urto (cfr. fig.5). Per tenere conto degli urti, si scriverà la 11.18 sotto la forma:

$$f(\vec{r} + \vec{v}dt, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt, t + dt) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} dt \quad (11.19)$$

dove $(\partial f / \partial t)_{coll}$ rappresenta la variazione provocata nella f dalle collisioni avvenute nel tempo dt .



Notiamo ora che il primo membro della 11.19 è la f incrementata di un infinitesimo in tutti i suoi argomenti. Pertanto la 11.19 equivale a

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} dt$$

D'altra parte

$$df = \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot d\vec{r} + \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot d\vec{v} + \frac{\partial f}{\partial t} dt$$

ed è

$$d\vec{r} = \vec{v}dt \quad \text{e} \quad d\vec{v} = \frac{\vec{F}}{m} dt$$

di conseguenza la 11.19 si scriverà

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\vec{F}}{m} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}} \quad (11.20)$$

dove, abbreviatamente:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} &\equiv \frac{\partial f}{\partial x} v_x + \frac{\partial f}{\partial y} v_y + \frac{\partial f}{\partial z} v_z \\ \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\vec{F}}{m} &\equiv \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f}{\partial v_x} F_x + \frac{\partial f}{\partial v_y} F_y + \frac{\partial f}{\partial v_z} F_z \right) \end{aligned} \right\} \quad (11.21)$$

Lo studio e la soluzione della equazione 11.20 dipende essenzialmente dalla valutazione del termine di collisione $(\partial f / \partial t)_{coll}$. Tale termine è essenzialmente microscopico, e dipende dalla natura, forma dimensioni ed interazioni esistenti fra le molecole. Una sua valutazione può farsi solo facendo opportune ipotesi semplificatrici, di cui le più comunemente adottate sono le seguenti:

- i) Si considerano solo collisioni binarie, ossia fra due molecole. Tale approssimazione cade in difetto se il gas è molto denso per cui collisioni a tre o più molecole divengono probabili.
- ii) Si ignorano effetti dovuti alle pareti del recipiente che contiene il gas. Tale approssimazione cade in difetto sia se il recipiente è troppo piccolo (effetti di parete predominano su effetti di volume) sia se le pareti sono attive (chimicamente o fisicamente) in modo da influire marcatamente sulla situazione fisica del gas.
- iii) La probabilità di collisione è supposta indipendente dal tempo e da agenti esterni.
- iv) La probabilità che una molecola assuma una certa velocità è indipendente dalla probabilità che la molecola occupi una certa posizione.

Quest'ultima ipotesi è la meno chiara. Essa è nota come ipotesi del "CAOS MOLECOLARE". In virtù di tale ipotesi è possibile ottenere una espressione per $(\partial f / \partial t)_{coll}$ che contiene solo la f stessa. In caso contrario, infatti, si dovrebbe ricorrere ad una nuova funzione esprimente la probabilità congiunta che in uno stesso elemento di spazio si abbiano molecole con velocità $\vec{v}_1$ e molecole con velocità $\vec{v}_2$, tali da collidere. L'ipotesi del caos

molecolare consente di esprimere tale probabilità congiunta come prodotto di probabilità semplici, ciascuna data dalla stessa f .

Ciò che non è completamente chiaro è cosa implichi, fisicamente, una tale ipotesi. È possibile mostrare che se lo stato del gas è tale da soddisfare questa ipotesi, allora l'entropia è massima (vedi nel seguito), quando l'entropia stessa venga opportunamente definita in termini statistici.

Cerchiamo, adesso, di scrivere in forma più esplicita il termine $(\partial f / \partial t)_{coll}$. Per ciò fissiamo la nostra attenzione su una molecola A , che si trovi nella posizione $\vec{r}$ ed abbia velocità $\vec{v}$ all'istante t . Consideriamo quindi le molecole aventi velocità $\vec{v}'$, allo stesso istante. La situazione cinematica è equivalente a quella in cui la prima molecola sia ferma, mentre le altre si muovono con velocità $\vec{u} = \vec{v}' - \vec{v}$ (fig.6).

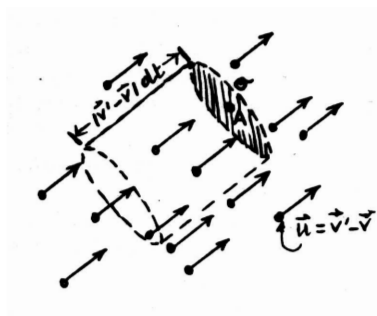


fig.6

Ci chiediamo quante di queste molecole “urtino” la prima. Ovviamente la risposta dipende dalla fisica del problema, ossia dal tipo di interazione che le molecole si scambiano, dal raggio di azione delle forze intermolecolari, dalla dimensione stessa delle molecole e così via.

Si potrà pensare di aver sintetizzato tali conoscenze in un parametro, σ , che prende il nome di SEZIONE D'URTO ed ha le dimensioni di una superficie (cfr. fig.6). Il significato (simbolico) di σ è il seguente: se una molecola incide su σ , l'urto con A ha avuto luogo.

Considerato allora un cilindro di base σ ed altezza $|\vec{v}' - \vec{v}| dt$, tutte le molecole con velocità $\vec{v}'$ contenute in tale cilindro urteranno la A , nell'intervallo di tempo dt . Il loro numero per definizione sarà dato da $f(\vec{r}, \vec{v}', t) \cdot \sigma |\vec{v}' - \vec{v}| dt d\vec{v}'$ dato che, in tal caso, $d\vec{r} = \sigma |\vec{v}' - \vec{v}| dt$. Ripetendo il ragionamento con tutti i valori possibili di $\vec{v}'$, si perviene al numero totale di urti subito dalla A nell'unità di tempo:

$$\int_{\{\vec{v}'\}} d\vec{v}' f(\vec{r}, \vec{v}', t) \sigma |\vec{v}' - \vec{v}| \quad (11.22)$$

l'integrale essendo esteso a tutte le velocità $\vec{v}'$.

Per quello che segue è ora opportuno introdurre uno spazio rappresentativo a sei dimensioni, di cui tre siano rappresentative della posizione x, y, z o tre della velocità v_x, v_y, v_z di ciascuna molecola.

Tale spazio dicesi usualmente SPAZIO μ (v.fig.7), relativa a un caso unidimensionale (una sola coordinata x , una sola componente di velocità,

v_x). Un punto P rappresenta contemporaneamente posizione e velocità di una molecola. Un elemento di volume di tale spazio sarà dato da $d\vec{r}d\vec{v} = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$. Il nostro insieme di N molecole sarà rappresentato, in tale spazio, da N punti. Al passare del tempo tali punti si muovono sia a causa delle variazioni di posizione che delle variazioni di velocità. La funzione di distribuzione $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ equivale alla densità di punti in tale spazio.

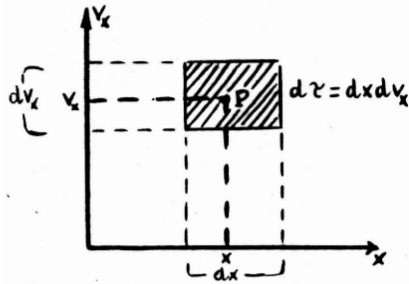


fig.7

Consideriamo un elemento di volume $d\vec{r}d\vec{v}$ nello spazio μ . Il numero dei punti rappresentativi ivi contenuto varierà, nel tempo dt , anche a causa delle collisioni. Ogni molecola ivi contenuta che subisca un urto verrà proiettata fuori da tale elemento. Inoltre, molecole non contenute inizialmente in $d\vec{r}d\vec{v}$, vi potranno essere proiettate a causa di un urto.

La variazione netta, causata dagli urti, sarà la differenza fra i due contributi. Il numero totale di urti subiti dalle molecole che stanno in $d\vec{r}d\vec{v}$, sarà dato dal loro numero $f(\vec{r}, \vec{v}, t)d\vec{r}d\vec{v}$ moltiplicato per la 11.22.

Pertanto il numero di urti per unità di tempo e per unità di volume che fanno diminuire la densità di molecole dotate di velocità $\vec{v}$, sarà dato da

$$\left(\frac{\partial f(\vec{v})}{\partial t} \right)_{\text{coll.uscenti}} = - \int (f(\vec{v})f(\vec{v}')\sigma|\vec{v}' - \vec{v}|d\vec{v}') \quad (11.23)$$

dove si sono omessi per brevità gli argomenti $\vec{r}$, e t , e il segno $-$ specifica che in conseguenza di tali urti $f(\vec{v})$ diminuisce.

In conseguenza di tali urti, coppie di molecole le cui velocità sono $\vec{v}$ e $\vec{v}'$ collidono, e dopo l'urto avranno velocità diverse, diciamo $\vec{v}^*$ e $\vec{v}^{*'}.$ Ovviamente $\vec{v}$ e $\vec{v}'$ sono legate a $\vec{v}^*$ e $\vec{v}^{*'}$ dalle leggi di conservazione della quantità di moto e dell'energia (dato che si suppongono urti elastici):

$$\begin{aligned} (\text{cons. q.m}) \quad \vec{v} + \vec{v}' &= \vec{v}^* + \vec{v}^{*'} \\ (\text{cons. ene}) \quad v^2 + v'^2 &= v^{*2} + v^{*'}^2 \end{aligned} \quad (11.24)$$

da cui può ricavarsi:

$$|\vec{v}' - \vec{v}| = |\vec{v}^{*'} - \vec{v}^*| \quad (11.25)$$

In fig.8 è schematicamente illustrata una tale collisione. Dopo l'urto la molecola la cui velocità iniziale era $\vec{v}$ possiede la nuova velocità $\vec{v}^*$. Se ora



fig.8

pensiamo di invertire tutte le velocità, si otterrà la collisione inversa in cui $\vec{v}$ è la velocità *finale* della molecola.

Poiché le leggi della meccanica sono invarianti rispetto all'inversione di tempo (cui corrisponde, appunto, l'inversione della velocità) il numero di tali collisioni inverse sarà ancora dato dalla stessa espressione 11.23, in cui al posto di $\vec{v}$ e $\vec{v}'$ si pongono $\vec{v}^*$ e $\vec{v}^{*'}'$; tale numero, poi, rappresenterà l'*aumento* della $f(\vec{v})$ dovuto appunto alle collisioni inverse:

$$\left(\frac{\partial f(\vec{v})}{\partial t} \right)_{coll.entranti} = \int (f(\vec{v}^*)f(\vec{v}^{*'}')\sigma|\vec{v}^* - \vec{v}^{*'}'|d\vec{v}^{*'}') \quad (11.26)$$

dove $\vec{v}^*$ è fissato dalla condizione che la velocità finale deve essere $\vec{v}$. Si potrà ora usare la 11.25; inoltre anziché integrare rispetto a $\vec{v}^{*'}'$ si potrà integrare rispetto a $\vec{v}'$ (considerare tutte le possibili velocità iniziali delle molecole urtanti equivale a considerare tutte le possibili velocità finali). In tal modo la 11.23 e 11.26 potranno raccogliersi in unica espressione, e si ottiene:

$$\left(\frac{\partial f(\vec{v})}{\partial t} \right)_{coll.} = \int d\vec{v}' \sigma |\vec{v} - \vec{v}'| (f(\vec{v}^*)f(\vec{v}^{*'}') - f(\vec{v})f(\vec{v}')) \quad (11.27)$$

È questa l'espressione che va sostituita nella 11.20, che così diventa una equazione integro-differenziale nella $f(\vec{v})$, e prende il nome di EQUAZIONE DI TRASPORTO DI BOLTZMANN.

11.4 Distribuzione di Boltzmann.

Come caso semplice si potrà considerare quello in cui sulle molecole non agiscono campi di forze esterni. Questo caso copre gran parte dell'usuale termodinamica.

Si supponrà, analogamente, che la funzione di distribuzione non dipende da $\vec{r}$; questa ipotesi è conseguenza della prima: in assenza di forze lo spazio è omogeneo e isotropo, e non vi è ragione perché la f abbia valori diversi in punti diversi.

In queste ipotesi la equazione di Boltzmann diventa:

$$\frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} \right)_{coll.} \quad (11.28)$$

Ci proponiamo di trovare la soluzione stazionaria, ossia quella per la quale

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (11.29)$$

come rappresentativa dello stato termodinamico di equilibrio. Ciò significa che la $f(\vec{v})$ deve essere tale da annullare la 11.27:

$$\int d\vec{v}' \sigma |\vec{v} - \vec{v}'| (f^* f^{*'} - f f') = 0 \quad (11.30)$$

ove per brevità si è scritto f^* in luogo di $f(\vec{v}^*)$, e così via.

Una maniera di soddisfare la 11.30 è quella di porre:

$$f^* f^{*'} - f f' = 0 \quad (11.31)$$

(Vedremo in seguito che questa è anche l'unica maniera, cfr. il teorema H). Prendendo i logaritmi la 11.31 diventa:

$$\log f(\vec{v}^*) + \log f(\vec{v}^{*'}) = \log f(\vec{v}) + \log f(\vec{v}') \quad (11.32)$$

Ora, poichè $\vec{v}^*$ e $\vec{v}^{*'}$, e $\vec{v}$ e $\vec{v}'$ sono le velocità dopo e prima di una collisione, la 11.32 assume la forma di una legge di conservazione, nel senso che afferma che la quantità $\log f(\vec{v}) + \log f(\vec{v}')$ (dove $vecv$ e $vecv'$ sono le velocità delle molecole che collidono), è conservata nell'urto.

Poiché le uniche quantità che si conservano in un urto (elastico) sono l'energia $\frac{1}{2}mv^2$ e la quantità di moto, $m\vec{v}$, ne consegue che $\log f(\vec{v})$ deve essere una combinazione di tali grandezze, più, ovviamente, una (eventuale) costante:

$$\log f(\vec{v}) = A \cdot \frac{1}{2}mv^2 + \vec{B} \cdot m\vec{v} + C' \quad (11.33)$$

dove A , $\vec{B}$ e C' sono delle costanti ($\vec{B}$ è una costante *vettoriale* dato che la quantità di moto è un vettore mentre $\log f$ è uno scalare). La 11.33 può porsi sotto la forma:

$$\log f(\vec{v}) = \alpha(\vec{v} - \vec{v}_0)^2 + \log C \quad (11.34)$$

$$\text{dove } \alpha = \frac{Am}{2}; \quad \vec{v}_0 = -\frac{\vec{B}}{A} \quad C = \exp\left(C' - \frac{mB^2}{2A}\right)$$

e quindi:

$$\boxed{f(\vec{v}) = C \exp(\alpha(\vec{v} - \vec{v}_0)^2)} \quad (11.35)$$

Le costanti C ed α possono determinarsi imponendo la condizione che

$$\int f(\vec{v}) d\vec{v} = n$$

dove n è il numero di molecole per unità di volume, e l'integrale è esteso a tutti i possibili valori di $\vec{v}$. Tale condizione esprime semplicemente che sommando il numero di molecole con data velocità su tutte le possibili velocità si ottiene il numero complessivo di molecole, (condizione di normalizzazione).

Poichè

$$e^{\alpha(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} = e^{\alpha(v_x-v_{0x})^2} e^{\alpha(v_y-v_{0y})^2} e^{\alpha(v_z-v_{0z})^2}$$

la condizione di normalizzazione si scriverà:

$$n = C \int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha(v_x-v_{0x})^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha(v_y-v_{0y})^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha(v_z-v_{0z})^2} dv_z$$

Calcoliamo uno di tali integrali. Intanto si vede subito che deve essere $\alpha < 0$. In caso contrario infatti l'integrale divergerebbe. Possiamo perciò porre $\alpha = -K^2$, e scrivere

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-[K(v_x-v_{0x})]^2} dv_x = \frac{1}{K} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{K} \quad (11.36)$$

avendo fatto il cambio di variabile $v_x \rightarrow K(v_x - v_{0x})$, ed avendo usato il noto risultato

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$$

(Integrale di Gauss). Identico risultato si ottiene per gli altri due integrali.

Complessivamente quindi la condizione di normalizzazione diventa

$$n = C \left(\frac{\sqrt{\pi}}{K} \right)^3$$

e quindi

$$C = \frac{K^3 n}{\pi^{3/2}} = \left(\frac{K^2}{\sqrt{\pi}} \right)^{3/2} \cdot n \quad (11.37)$$

Per vedere ora il significato fisico delle costanti K^2 e $\vec{v}_0$ calcoliamo la velocità media delle n molecole:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{n} \int \vec{v} f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{C}{n} \int \vec{v} e^{-K^2(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} d\vec{v}$$

Tale media potrà facilmente calcolarsi scrivendo $\vec{v}$ in forma semicartesiana: $\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$, ed eseguendo separatamente i tre integrali. Così per la componente x si otterrebbe:

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \frac{C}{n} \int \int \int v_x e^{-K^2[(v_x-v_{0x})^2+(v_y-v_{0y})^2+(v_z-v_{0z})^2]} dv_x dv_y dv_z = \\ &= \frac{C}{n} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-K^2(v_x-v_{0x})^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-K^2(v_y-v_{0y})^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-K^2(v_z-v_{0z})^2} dv_z = \\ &= \frac{C}{n} \frac{\pi}{K^2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-K^2(v_x-v_{0x})^2} dv_x \end{aligned}$$

dove per gli ultimi due integrali si è usata la 11.36

Ora si ha:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-K^2(v_x-v_{0x})^2} dv_x &= \int_{-\infty}^{\infty} (v_x - v_{0x}) e^{-K^2 v_x^2} dv_x = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-K^2 v_x^2} dv_x + v_{0x} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-K^2 v_x^2} dv_x = v_{0x} \frac{\sqrt{\pi}}{K} \end{aligned}$$

dato che il primo integrale è nullo (essendo una funzione dispari), e dove si è eseguito il cambio di variabile $v_x \rightarrow v_x + v_{0x}$. Complessivamente si ottiene quindi

$$\langle v_x \rangle = \frac{C}{n} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{K^2} \right)^{3/2} v_{0x} = v_{0x} \quad (11.38)$$

per la 11.37. Analogamente si otterrebbe $\langle v_y \rangle = v_{0y}$ e $\langle v_z \rangle = v_{0z}$ dunque

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{v}_0 \quad (11.39)$$

Pertanto il significato della costante $\vec{v}_0$ è quello di velocità media. Tale costante può tranquillamente essere posta eguale a zero, in quanto essa rappresenterebbe solo un “moto d’insieme” del gas, che può essere annullato scegliendo opportunamente il sistema di riferimento.

Infine, per vedere il significato della costante K^2 calcoliamo il valore medio dell’energia:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{n} \int \frac{1}{2} m v^2 f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{C}{n} \frac{1}{2} m \int v^2 e^{-K^2 v^2} dv_x dv_y dv_z$$

avendo posto, come già detto, $\vec{v}_0 = 0$.

Come si vede, l'integrale dipende solo dalla distanza dall'origine, v^2 , nello spazio delle velocità. Conviene allora scrivere l'elemento di volume $dv_x dv_y dv_z$ in coordinate polari come $4\pi v^2 dv$, per cui si ha da valutare l'integrale:

$$\int_0^\infty v^4 e^{-K^2 v^2} dv$$

L'integrale si esegue per parti, reiterando il procedimento. Si ottiene in definitiva

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{3}{4} \frac{m}{K^2}$$

da cui

$$K^2 = \frac{3}{4} \frac{m}{\langle \mathcal{E} \rangle}$$

Ricordando quanto visto nel par.2 (eq.11.15 b), si ha anche

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

e di conseguenza

$$K^2 = \frac{m/2}{k_B T}$$

Riunendo tutti i risultati ottenuti potremo infine scrivere

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2} m v^2}{k_B T} \right) d\vec{v} \quad (11.40)$$

La funzione di distribuzione 11.40 è nota come “legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann”. Come si vede il numero di molecole la cui velocità è compresa fra $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ dipende solo dal modulo (quadrato) di $\vec{v}$ e non dalla direzione o verso. Questa è una conseguenza della isotropia dello spazio.

È interessante valutare il numero di molecole la cui velocità ha *modulo* compreso fra v e $v + dv$. Considerato come prima lo spazio delle velocità, e ivi un elemento di volume a forma di cortecchia sferica pari a $4\pi v^2 dv$, tale numero sarà, semplicemente:

$$n(v) dv = 4\pi v^2 f(\vec{v}) dv \quad (11.41)$$

In fig.9 è riportato sia il grafico della $f(\vec{v})$ che quello dalla $n(\vec{v})$. In quest'ultimo si vede che una gran parte delle molecole ha una velocità prossima alla “velocità quadratica media”:

$$(\langle v^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\langle \mathcal{E} \rangle}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

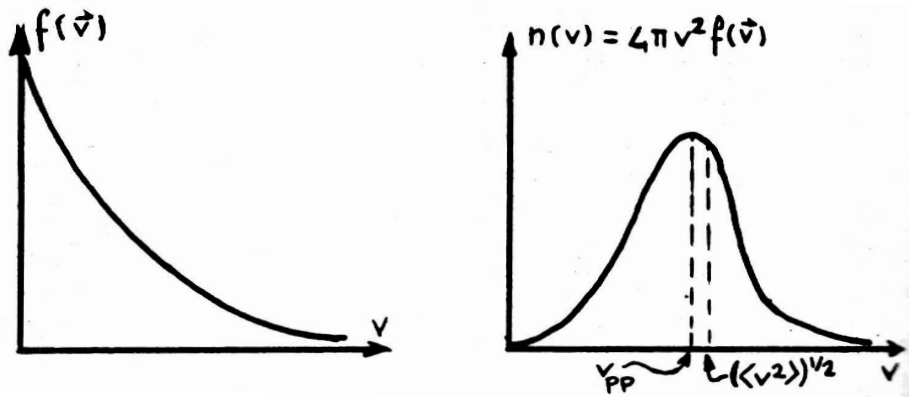


fig.9

Questa però non è la “velocità più probabile” v_{pp} corrispondente al massimo della $n(v)$. Tale velocità più probabile può ottenersi facilmente imponendo appunto che sia

$$\frac{dn(v)}{dv} = 0$$

e si trova

$$v_{pp} = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Concludiamo questo paragrafo generalizzando i risultati ottenuti al caso in cui sia presente una forza conservativa

$$F = -\text{grad } V(x, y, z)$$

In tal caso non si può più supporre la distribuzione indipendente da $\vec{r}(x, y, z)$ e si dovrà considerare la 11.20 completa.

Asseriamo che, in tal caso, si avrà:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = f_0(\vec{v}) \exp \left(-\frac{V(x, y, z)}{k_B T} \right) \quad (11.42)$$

dove $f_0(\vec{v})$ indica la già trovata distribuzione di Maxwell-Boltzmann 11.40.

Considerata infatti la 11.20 si ha:

- i) $(\partial f / \partial t) = 0$, dato che la 11.42 non dipende dal tempo.
- ii) $(\partial f / \partial t)_{coll.} = 0$, dato che $(\partial f_0 / \partial t)_{coll.} = 0$ ed il fattore $\exp(-V/k_B T)$ non dipende dalla velocità $\vec{v}$, per cui comparirebbe solo come un fattore moltiplicativo nella 11.30.

- iii) Resta solo da dimostrare l'annullarsi dei due ulteriori termini 11.21. Vediamolo per un addendo ciascuno: si ha

$$\begin{aligned} v_x \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v})}{\partial x} &= v_x f_0(\vec{v}) \frac{\partial}{\partial x} \exp\left(-\frac{V(x, y, z)}{k_B T}\right) = \\ &= v_x f_0(\vec{v}) \exp\left(-\frac{V(x, y, z)}{k_B T}\right) \left(\frac{-1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial x}\right) = -\frac{v_x F_x}{k_B T} f(\vec{r}, \vec{v}) \end{aligned}$$

e inoltre:

$$\begin{aligned} \frac{F_x}{m} \frac{\partial}{\partial v_x} f(\vec{r}, \vec{v}) &= \frac{F_x}{m} \exp\left(-\frac{V(x, y, z)}{k_B T}\right) \frac{\partial}{\partial v_x} f_0(\vec{v}) = \\ &= \frac{F_x}{m} \exp\left(-\frac{V(x, y, z)}{k_B T}\right) f_0(\vec{v}) \frac{m v_x}{k_B} = \frac{v_x F_x}{k_B T} f(\vec{r}, \vec{v}) \end{aligned}$$

per cui tali contributi si annullano a vicenda.

Tenuto ora conto della 11.40, ed indicando la energia totale di una molecola con $\mathcal{E}$:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} m v^2 + V(x, y, z)$$

la funzione di distribuzione assume la forma significativa

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) \quad (11.43)$$

che mostra come il numero di molecole che si trovino nell'intorno di un certo punto $\vec{r}$ e con una certa velocità $\vec{v}$ dipenda, esponenzialmente, dall'energia totale che loro compete in quel punto e con quella velocità.

11.5 Il teorema H e l'entropia

Nel par.4 (eq. 11.31) si è visto che una condizione SUFFICIENTE per la stazionarietà della distribuzione f (e cioè perché $(\partial f / \partial t) = 0$ è che sia

$$f^* f^{*'} - f f' = 0 \quad (11.44)$$

e si è successivamente visto che la 11.44 implica che la f sia la distribuzione di Maxwell-Boltzmann f_0 .

Proveremo ora che la condizione 11.44 è anche NECESSARIA per l'annullamento di $\partial f/\partial t$. A tale scopo *definiamo* con Boltzmann la cosiddetta FUNZIONE H:

$$H(t) = \langle \log f(\vec{v}, t) \rangle = \int d\vec{v} f(\vec{v}, t) \log f(\vec{v}, t) \quad (11.45)$$

Calcoliamone la derivata temporale:

$$\frac{dH}{dt} = \int d\vec{v} \frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} (1 + \log f(\vec{v}, t)) \quad (11.46)$$

Da tale equazione si vede che se $(\partial f/\partial t) = 0$ allora anche $dH/dt = 0$. Si può cioè dire che $dH/dt = 0$ è condizione *necessaria* perchè sia $\partial f/\partial t = 0$.

Dimostreremo ora che $dH/dt = 0$ *se e solo se* vale la 11.44, per cui quest'ultima sarà condizione necessaria (oltre che sufficiente) per l'annullarsi di $\partial f/\partial t$, e questo è il risultato che ci eravamo proposti.

La dimostrazione consegue dal celebre:

TEOREMA DI BOLTZMANN: (Teorema "H")

"Se la funzione di distribuzione $f(v, t)$ soddisfa l'equazione di trasporto di Boltzmann, 11.28 allora H può solo diminuire nel tempo:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

e vale il segno di eguaglianza se e solo se la $f(\vec{v}, t)$ coincide con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann $f_0(\vec{v})$. In tal caso, cioè, H resta costante ed è minima".

Per dimostrare il teorema, ricordiamo la 11.27, per la quale la 11.46 potrà scriversi:

$$\frac{dH}{dt} = \iint d\vec{v} d\vec{v}' \sigma |\vec{v} - \vec{v}'| (f^* f^{*'} - f f') (1 + \log f) \quad (11.47)$$

Notiamo ora che la 11.47 non cambia scambiando $\vec{v}$ con $\vec{v}'$, per cui può anche scriversi:

$$\frac{dH}{dt} = \iint d\vec{v} d\vec{v}' \sigma |\vec{v} - \vec{v}'| (f^* f^{*'} - f f') (1 + \log f')$$

Possiamo prendere la semisomma di tali risultati e scrivere

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iint d\vec{v} d\vec{v}' \sigma |\vec{v} - \vec{v}'| (f^* f^{*'} - f f') (2 + \log f f')$$

Notiamo ancora che è possibile scambiare $\vec{v}$ e $\vec{v}'$ con $\vec{v}^*$ e $\vec{v}^{*'}$, ottenendo:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iint d\vec{v}^* d\vec{v}^{*'} \sigma |\vec{v}^* - \vec{v}^{*'}| (f f' - f^* f^{*'}) (2 + \log f^* f^{*'})$$

D'altra parte si è già visto che $|\vec{v}^* - \vec{v}^{*'}| = |\vec{v} - \vec{v}'|$ (cfr.eq. 11.25) ed inoltre $d\vec{v} d\vec{v}' = d\vec{v}^* d\vec{v}^{*'}$ (entrambi elementi di volume nello spazio delle velocità), per cui l'ultimo integrale può anche scriversi:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iint d\vec{v} d\vec{v}' \sigma |\vec{v} - \vec{v}'| (f^* f^{*'} - f f') (-2 - \log f^* f^{*'})$$

che, sommata alla precedente fornisce, dividendo per due:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \iint d\vec{v} d\vec{v}' \sigma |\vec{v} - \vec{v}'| (f^* f^{*'} - f f') (\log f f' - \log f^* f^{*'}) \quad (11.48)$$

Si noti ora che nell'integrale compare un prodotto del tipo

$$(a - b)(\log b - \log a)$$

che non può mai essere positivo. Se infatti $a > b$, allora $\log b < \log a$ e viceversa. Poiché $\sigma |\vec{v} - \vec{v}'|$ è sempre positivo, l'integrando della 11.48 NON È MAI POSITIVO.

Di conseguenza

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (11.49)$$

Inoltre varrà il segno di eguaglianza se e solo se l'integrando si annulla². L'annullarsi dell'integrando è proprio la 11.31, che conduce alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann, e con ciò la prova è completa.

È importante fare due commenti:

- I) Come si era già detto, la validità della equazione di trasporto di Boltzmann è, fra l'altro, condizionata alla validità dell'ipotesi del caos molecolare. Quest'ultima ipotesi quindi è implicitamente assunta per la validità del teorema H.
- II) Con l'aiuto del teorema H si trova che la distribuzione di Maxwell-Boltzmann è l'unica soluzione stazionaria (di equilibrio). Ora in essa non appare più la "sezione d'urto" σ che sintetizza il tipo di interazione fra le molecole. Si giunge così alla interessante conclusione

²Si noti che, in genere, l'annullarsi dell'integrale non implica l'annullarsi dell'integrando, a meno che questi non abbia un segno definito (sempre positivo o sempre negativo) come è nel presente caso.

che, purchè vi sia interazione fra le molecole, il sistema è suscettibile di raggiungere uno stato di equilibrio indipendentemente dal tipo di interazione stessa: questa, peraltro, condiziona la maggiore o minore rapidità con cui il sistema tende all'equilibrio.

È ora possibile passare alla termodinamica del nostro sistema. Tale passaggio si ottiene identificando l'energia cinetica posseduta dal nostro gas con l'energia interna, e cioè ponendo

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle = \frac{3}{2} nk_B T = \frac{3}{2} RT \quad (11.50)$$

In tal modo si considera il caso in cui le interazioni fra le molecole sono solo del tipo “urto”. In altre parole, dal punto di vista fisico, si ritiene il gas tanto diluito che una molecola per la maggior parte del tempo non risente in alcun modo della presenza delle altre, salvo quando giunge molto vicina ad una di esse nel qual caso ha luogo una collisione. Tale modello corrisponde, dal punto di vista macroscopico, al gas perfetto. La 11.50 mostra allora che l'energia interna dipende solo dalla temperatura.

L'equazione di stato di un tale sistema

$$PV = RT$$

è già stata ricavata al par.2.

In questo contesto il primo principio

$$\delta Q = dU + pdV \quad (11.51)$$

va munto come definizione per il calore. Dalla 11.50 si ha allora subito per il calore specifico a volume costante

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R \quad (11.52)$$

Infine la seconda legge della termodinamica corrisponderà al teorema H, quando si identifica l'entropia con la funzione H cambiata di segno. Per vedere ciò calcoliamo H in base alla sua definizione 11.45 quando la $f(\vec{v}, t)$ sia la distribuzione di equilibrio $f_0(\vec{v})$ 11.40:

$$H_0 = \int d\vec{v} f_0(\vec{v}) \log f_0(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int d\vec{v} \exp \left(\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \cdot \left\{ \log \left[n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \right] - \frac{mv^2}{2RT} \right\}$$

L'integrale si valuta facilmente utilizzando i procedimenti e i risultati già visti al par.4. Si ottiene in definitiva:

$$H_0 = n \left\{ \log \left[n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\} \quad (11.53)$$

Si noti ora che, in base all'equazione di stato (per una mole) è

$$PV = Nk_B T$$

(con N numero di Avogadro), e dato che n , numero di molecole per unità di volume, è pari ad N/V , potremo scrivere:

$$n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} = \left(\frac{n^{2/3} m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} = \left(\frac{N^{5/3} m}{2\pi P V^{5/3}} \right)^{3/2}$$

Di conseguenza la 11.53 potrà scriversi

$$H_0 = -\frac{2}{3} \frac{N}{V} \log (P V^{5/3}) + cost.$$

avendo conglobato in “cost.” tutti i termini indipendenti dallo stato del sistema. Moltiplicando ambo i membri per k_B si potrà infine scrivere:

$$-k_B V H_0 = \frac{3}{2} R \log (P V^{5/3}) + cost. \quad (11.54)$$

Si può vedere subito che il secondo membro rappresenta appunto l'entropia di un gas perfetto. Infatti come visto a suo tempo

$$S = C_V \log P + C_P \log V + cost.$$

e poichè $C_V = 3/2 R$ e $C_P = 5/2 R$ si ha anche

$$\begin{aligned} S &= R \left(\frac{3}{2} \log P + \frac{5}{2} \log V \right) + cost = R (\log P^{3/2} + \log V^{5/2}) + cost = \\ &= R \log (P^{3/2} V^{5/2}) + cost = R \log (P V^{5/3})^{3/2} + cost = \\ &= \frac{3}{2} R \log (P V^{5/3}) + cost. \end{aligned}$$

che è proprio la 11.54.

Dunque $k_B H_0$ rappresenta l'entropia, cambiata di segno, per unità di volume

$$S = -k_B V H_0$$

Il teorema H esprime allora che in un sistema isolato (assenza di forze, $V = cost$), l'entropia può solo crescere.

11.6 Termodinamica statistica. Microstato e Macrostato. ENSEMBLE. Spazio delle fasi.

Nella termodinamica statistica si assume definitivamente un punto di vista probabilistico. Il punto fondamentale è la distinzione fra microstato e macrostato. Consideriamo un sistema costituito da N particelle; il suo stato dinamico sarà caratterizzato da $6N$ valori (posizione e velocità di ognuna). Tale stato dinamico prende il nome di MICROSTATO. Nel caso di un sistema macroscopico N è estremamente grande ($\sim 10^{24}$), e la conoscenza di $6N$ parametri è praticamente irraggiungibile. D'altra parte dal punto di vista macroscopico noi non necessitiamo di una conoscenza così dettagliata quale è quella del microstato: ci sarà sufficiente la conoscenza di un certo numero (piccolo) di grandezze globali, medie, quali ad es. l'energia totale, la pressione, la massa complessiva, l'eventuale moto del centro di massa del sistema e così via. La conoscenza di tali parametri definisce un MACROSTATO.

È ora intuitivo ed immediato che quando si supponga di conoscere il microstato di un sistema, anche il macrostato è noto *in maniera univoca*. Se, viceversa si conosce il macrostato, esisterà un certo numero (in genere molto grande) di microstati che ad esso corrispondono. In altre parole la corrispondenza microstato $\rightarrow$ macrostato è univoca, mentre è polivoca quella macrostato $\rightarrow$ microstato. (In parole povere, la semplice ragione di ciò è che dati n numeri la loro media, M , è unica, mentre date unico numero M esistono moltissimi modi di scegliere n numeri la cui media sia M).

Consideriamo ora un sistema termodinamico, per il quale si siano fissate le variabili di stato, opportunamente scelte (p.es. T e V oppure T, P ...etc).

Il macrostato è così individuato. Il sistema, in un certo istante, sarà anche in un certo microstato, ma noi non lo conosciamo, nè lo possiamo conoscere. Possiamo però pensare ad una collezione di sistemi, tutti nello stesso macrostato, ma ciascuno in un microstato diverso. Tale collezione prende il nome di ENSEMBLE.

Ciascun sistema dell'ensemble presenterà gli stessi valori per le fissate variabili di stato (per costruzione). Si vedrà però che le altre variabili macroscopiche (quelle coniugate a quelle fissate) non hanno un valore ben definito come richiesto dalle usuali leggi della termodinamica. I valori previsti da tali leggi risulteranno soltanto essere *i più probabili*, ossia quelli assunti per la maggior parte del tempo dalla maggior parte dei sistemi. In altre parole si vedrà che le leggi della termodinamica non hanno un valore assoluto, come le leggi della dinamica, ma solo un significato probabilistico. Ad esempio fissato il volume e la temperatura di un sistema, la sua pres-

sione non resta con ciò rigorosamente determinata: il valore previsto dalle leggi della termodinamica è solo il più probabile. Intorno a tale valore la pressione effettiva può fluttuare, man mano che il microstato del sistema varia nell'ambito dell'ensemble. Dunque che la pressione abbia un certo valore non è una legge, ma una affermazione di probabilità. Il punto è che tale probabilità è usualmente soverchiante rispetto a quella relativa ad altri valori per cui in pratica la legge può confondersi con una affermazione di certezza.

Il tipo di ensemble che si deve considerare dipende dalle variabili macroscopiche che si fissano, come vedremo nei prossimi paragrafi.

Ora vogliamo considerare una particolare costrizione che risulterà molto utile nel seguito. Come abbiamo detto un microstato è individuato da $6N$ parametri: le $3N$ coordinate, che indicheremo con q_i , e le $3N$ componenti della velocità, o meglio della quantità di moto, che indicheremo con p_i . Si può allora considerare uno spazio $6N/dimensionale$, Γ , riferito a $6N$ assi coordinati ciascuno dei quali corrisponde ad una q_i o ad un p_i .

Allora un microstato del sistema potrà essere rappresentato da un unico punto nello spazio Γ : le $6N$ coordinate di tale punto corrisponderanno agli assegnati valori delle q_i e p_i . Analogamente un ENSEMBLE sarà rappresentato da un insieme di punti nello spazio Γ , e potrà essere assegnata una funzione $\rho(p_i, q_j)$ in Γ , tale che $\rho(p_i, q_j)dp_i dq_j$ rappresenti il numero di punti rappresentativi dell'ensemble che cadono entro l'elemento di volume $6N/dimensionale dp_i dq_j (j, i = 1, 2...3N)$ circostante il punto di coordinate p_i, q_j .

Concludiamo questo paragrafo rilevando che, dato un punto nello spazio delle fasi Γ , resta definita una ben precisa funzione di distribuzione $f(\vec{r}, \vec{v})$, nello spazio μ , mentre non è vero il viceversa. Data infatti una funzione di distribuzione $f(\vec{r}, \vec{v})$, tale distribuzione specifica il numero di molecole aventi una data velocità e trovantisi in un dato punto $\vec{r}$ dello spazio fisico, ma non specifica di *quali* molecole si tratti. In altre parole, scambiando fra loro il ruolo di due o più molecole si avrà sempre la stessa distribuzione f , mentre cambierà il punto rappresentativo in Γ .

11.7 La distribuzione di Maxwell-Boltzmann come distribuzione più probabile.

Consideriamo un sistema costituito da N particelle, di cui si sia fissato il volume V e si sappia che l'energia totale è compresa fra E ed $E + \Delta E$ (dove ΔE , può tendere eventualmente a zero). Queste condizioni determi-

nano una regione, nello spazio delle fasi Γ , in cui il punto rappresentativo è costretto a restare. Infatti per quanto riguarda le $3N$ coordinate q_i , queste sono limitate dal fissato volume, mentre le $3N$ coordinate p_i sono limitate dal valore fissato per l'energia (come esempio si consideri il caso unidimensionale di una sola particella (v.fig.10).

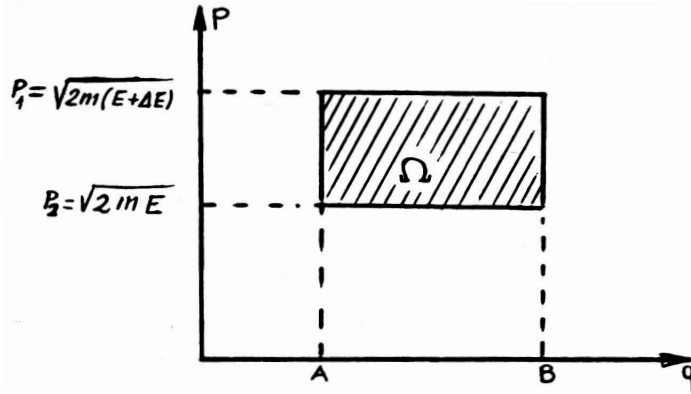


fig.10

In tal caso il volume sarà costituito da un segmento AB in cui la particella deve restare. Inoltre, poiché l'energia cinetica $p^2/2m$ deve essere compresa in un ben preciso intervallo, ciò determina due valori estremi per p . La regione tratteggiata in figura rappresenta quindi la porzione di spazio in cui deve trovarsi il punto rappresentativo). Nel seguito indicheremo con Ω la regione dello spazio Γ in cui deve trovarsi il punto rappresentativo.

In maniera analoga, anche nello spazio μ (che, si ricorda, è lo spazio 6/*dimensionale*, un punto del quale rappresenta posizione e velocità di *una* particella) resta definita una regione entro la quale devono essere contenuti gli N punti rappresentativi. Indichiamo con Λ tale regione. Possiamo dividere Λ in tanti piccoli parallelepipedi λ_i , ($i = 1, 2 \dots k$), il cui numero k sarà ovviamente pari al rapporto fra il volume di Λ e il volume di λ . Chiameremo CELLE tali parallelepipedi. Assegnare una funzione di distribuzione $f(\vec{r}, \vec{v})$ equivale ad indicare quanti punti sono contenuti nella cella λ_1 , quanti nella λ_2 e così via. Se n_i indica il numero di punti nell' i -esima cella, sussiste la relazione

$$f(\vec{r}_i, \vec{v}_i) = \frac{n_i}{\lambda_i} \quad (11.55)$$

avendo indicato con lo stesso simbolo λ_i il volume della cella. Pertanto, in questo contesto, una funzione di distribuzione equivale ad un insieme di k numeri $\{n_i\}$ che prendono il nome di “numeri di occupazione”.

Assegnata allora una funzione di distribuzione, e cioè un insieme $\{n_i\}$ ci proponiamo di determinare quale estensione, nello spazio Γ , è occupata dai punti rappresentativi (microstati) corrispondenti alla assegnata funzione (macrostati). Da quanto detto prima risulta che tale estensione deve essere proporzionale al numero di modi con cui N elementi possono essere ripartiti in k gruppi, ciascuno contenente n_i elementi. Tale infatti è il numero di interscambi che possono essere effettuati e che, mentre lasciano immutata la f corrispondono a microstati diversi in Γ . Indicando detta estensione con $\Gamma(f)$, ed essendo C una costante di proporzionalità, si avrà cioè:

$$\Gamma(f) = C \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!}$$

Prendendo i logaritmi si potrà anche scrivere

$$\log \Gamma(f) = \log N! - \sum_{i=1}^k \log n_i! + \log C$$

Supponiamo ora che sia gli n_i che, a maggior ragione N , siano numeri abbastanza grandi da rendere lecita l'approssimazione di Stirling per il calcolo dei fattoriali:

$$\log n! \simeq n \log n$$

per cui la precedente relazione potrà scriversi:

$$\log \Gamma(f) \simeq N \log N - \sum_{i=1}^k n_i \log n_i + \log C \quad (11.56)$$

Ci proponiamo di ricercare quale funzione f (e cioè quale insieme $\{n_i\}$ rende massima l'estensione in fase $\Gamma(f)$ e quindi anche $\log \Gamma(f)$. Per far ciò consideriamo la variazione prima della 11.56 ed uguagliamo a zero:

$$d \log \Gamma(f) = - \sum (\log n_i + 1) dn_i = 0 \quad (11.57)$$

Occorre ora riflettere che le variazioni dn_i non devono possono essere arbitrarie. Infatti gli n_i devono soddisfare le due seguenti relazioni:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k n_i &= N = \text{cost.} \\ \sum_{i=1}^k n_i \mathcal{E}_i &= \mathcal{E} = \text{cost} \end{aligned} \quad (11.58)$$

che esprimono la conservazione del numero di particelle e della energia totale ($\mathcal{E}_i$ essendo l'energia dell' i -esima particella). Di conseguenza le variazioni dn_i saranno soggette alle condizioni

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^k dn_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \mathcal{E}_i dn_i &= 0\end{aligned}\tag{11.59}$$

Tali condizioni possono essere inserite nella 11.57 con l'usuale metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Se α e β indicano tali moltiplicatori si ottiene:

$$\sum_{i=1}^k [-(\log n_i + 1) + \alpha + \beta \mathcal{E}_i] dn_i = 0\tag{11.60}$$

dove ora i dn_i sono completamente arbitrari. Ne consegue che l'annullarsi della somma implica l'annullarsi di ciascun addendo, e deve cioè aversi:

$$\log n_i = -1 + \alpha + \beta \mathcal{E}_i$$

ossia

$$n_i = A e^{\beta \mathcal{E}_i}\tag{11.61}$$

essendo A una costante. Tenuto conto della 11.55 e del fatto che $\mathcal{E}_i = p_i^2/2m = 1/2 mv^2$ si ottiene

$$f(\vec{v}) = B \exp\left(\beta \cdot \frac{1}{2} mv^2\right)\tag{11.62}$$

che è proprio la distribuzione di Maxwell-Boltzmann quando si faccia $\beta = -1/k_B T$ (come del resto risulterebbe calcolando le costanti col metodo già visto al par.4).

Si potrà poi controllare facilmente che l'insieme $\{n_i\}$ dato dalla 11.61 corrisponde effettivamente ad un massimo per $\Gamma(f)$ calcolando la variazione seconda e vedendo che essa è negativa.

Esaminiamo ora il risultato ottenuto. Per dati valori di N ed $\mathcal{E}$ il punto rappresentativo in Γ si troverà entro Ω . Tutti i punti contenuti in Ω corrispondono a microstati possibili per il sistema. Ignorando ogni dettaglio microscopico noi dobbiamo assumere come equiprobabili tutti questi microstati. Allora la probabilità che il sistema abbia una certa distribuzione di

velocità $f(\vec{v})$ risulterà pari al rapporto fra l'estensione in Γ corrispondente alla data f e l'estensione complessiva Ω :

$$\mathcal{P} = \frac{\Gamma(f)}{\Omega} \quad (11.63)$$

Il risultato testè visto mostra che tale probabilità è massima se la f è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann f_0 : non è che un sistema deve seguire tale distribuzione; è solo estremamente probabile che la segua. Quanto sia *probabile può vedersi* calcolando la fluttuazione quadratica media $(n_i - \bar{n}_i)^2$ dove $\bar{n}_i$ rappresenta i numeri di occupazione dati dalla 11.62, ed n_i corrisponde a tutti i possibili insiemi $\{n_i\}$ soddisfacenti le 11.58.

La media verrà fatta usando le probabilità (pesi statistici) date dalla 11.63. Noi non svilupperemo qui tale calcolo, limitandoci ad esporre il risultato in forma grafica in fig.11.

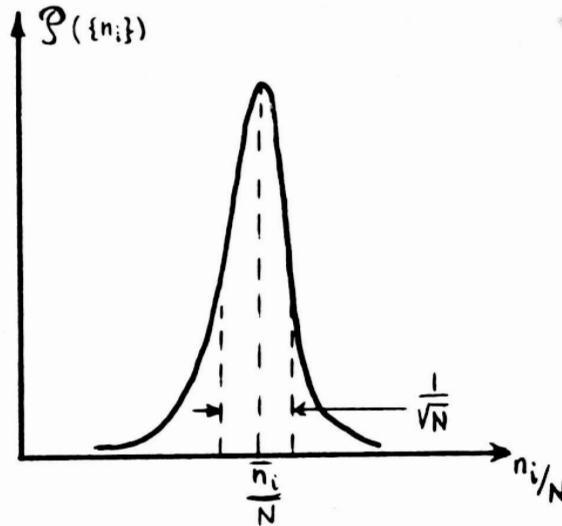


fig.11

Ivi è riportata la probabilità che si abbia un certo insieme $\{n_i\}$, in funzione di n_i/N . Come già sappiamo tale probabilità è massima se le n_i seguono la f_0 . La probabilità cade rapidamente a zero appena le n_i si scostano da tale valore. L'intervallo in cui la $\mathcal{P}$ è significativamente diversa da zero è dell'ordine di $1/\sqrt{N}$. Si comprende come tale intervallo sia estremamente piccolo quando si abbia a che fare con un sistema macroscopico ($N \simeq 10^{24}$) per cui la probabilità che la distribuzione sia quella di Maxwell-Boltzmann risulta talmente soverchiante, rispetto a quella di ogni altra distribuzione, da potersi confondere con la certezza.

11.8 Sistema con energia, volume e numero di particelle fissate. Insieme MICROCANONICO.

Supponiamo, come prima, di avere un sistema in cui si sia fissato il numero N di particelle, il volume V , e la cui energia sia compresa fra E ed $E + \Delta E$ (con $\Delta E \rightarrow 0$). L'insieme corrispondente a queste condizioni si dice MICROCANONICO.

L'energia $\mathcal{E}$ di un sistema dinamico è una funzione delle $3N$ coordinate q_i e delle $3N$ quantità di moto p_i .

Fissare un valore dell'energia $\mathcal{E} = E$ corrisponde a considerare tutti quei punti q_i, p_i tali che

$$\mathcal{E}(q_i, p_i) = E$$

e tale insieme corrisponde ad una (iper)superficie in Γ .

Allora l'estensione in fase $\Omega(E)$ occupata dal nostro ensemble sarà il volume compreso fra le due superfici $\mathcal{E} = E$ ed $\mathcal{E} = E + \Delta E$. Indicando con $\Gamma(E)$ il volume rinchiuso dalla superficie $\mathcal{E} = E$:

$$\Gamma(E) = \int_{\mathcal{E} < E} d^{3N}q d^{3N}p \quad (11.64)$$

sarà

$$\Omega(E) = \Gamma(E + \Delta E) - \Gamma(E) \quad (11.65)$$

Ma poiché $\Delta E \ll E$, si potrà sviluppare in serie $\Gamma(E + \Delta E)$:

$$\Gamma(E + \Delta E) = \Gamma(E) + \left(\frac{\partial \Gamma(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=E} \cdot \Delta E$$

per cui risulta

$$\Omega(E) = \gamma(E) \Delta E \quad (11.66)$$

avendo indicato con

$$\gamma(E) = \left(\frac{\partial \Gamma(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=E} \quad (11.67)$$

la cosiddetta "Densità degli Stati" che rappresenta il numero di microstati possibili per intervallo unitario di energia.

Da un punto di vista teorico le conoscenze fisiche sul sistema sono sintetizzate dalla funzione $\gamma(\mathcal{E})$. Così, ad esempio, considerando particelle libere aventi solo energia cinetica $p^2/2m$, e pensando per amore di semplicità e solo a titolo di esempio ad uno spazio Γ $3N$ /*dimensionale* costituito dalle sole p_i , le superfici ad energia costante sarebbero le (iper)sfere di raggio $(2mE)^{1/2}$:

$$\sum \frac{p_i^2}{2m} = E$$

il cui volume è proporzionale ad $E^{3/2N}$, per cui la $\gamma(E)$ sarebbe in tal caso proporzionale a $E^{(3/2N)-1}$. A partire dalla conoscenza della Ω data dalla 11.66 la termodinamica si ricava definendo la ENTROPIA del sistema come

$$S(E, V) = k_B \log \Omega(E) \quad (11.68)$$

Si può mostrare che la funzione 11.68 ha effettivamente tutte le proprietà dell'entropia, a condizione che il sistema sia effettivamente macroscopico, ossia che $N \rightarrow \infty$.

Una volta nota l'entropia $S(E, V)$ è facile ricavare $E(S, V)$ e cioè la funzione termodinamica caratteristica (energia interna) da cui la termodinamica può essere tratta.

11.9 Esempio di applicazione: GAS PERFETTO.

Mostreremo un'applicazione dell'insieme microcanonico considerando una mole di un gas perfetto. Ivi l'energia è solo energia cinetica

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^n p_i^2 \quad (11.69)$$

Calcoliamo il volume della regione dello spazio per la quale $\mathcal{E} < E$:

$$\Gamma(E) = \int_{\substack{\mathcal{E} < E \\ q_i \in V}} d^{3N}q d^{3N}p = \int_{\substack{\mathcal{E} < E \\ q_i \in V}} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$$

dove i limiti di integrazione specificano, appunto che le particelle sono contenute tutte nel volume V , e che l'energia cinetica totale è minore di E . L'integrazione sulle coordinate di spazio q_i si effettuano immediatamente: se q_1, q_2, q_3 sono le coordinate della prima particella, l'integrazione su $dq_1 dq_2 dq_3$ fornisce il valore del volume V . Analogo risultato vale per tutte le N particelle, sicché in definitiva si ottiene un fattore V^N . Pertanto

$$\Gamma(E) = V^N \int_{\mathcal{E} < E} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$$

Ora, come accennato nel par. precedente, l'integrale sulle quantità di moto, in conseguenza della 11.69, rappresenta il volume di una ipersfera $3N$ /dimensionale di raggio $R = (2mE)^{1/2}$ ed è perciò proporzionale a $(2mE)^{3N/2}$. Indicando con C una costante si avrà (In effetti il volume della ipersfera n /dimensionale di raggio R è dato da $[(\pi)^{n/2}/(n/2)!] \cdot R^n$)

$$\Gamma(E) = CV^N E^{3N/2} \quad (11.70)$$

dove C è dell'ordine di $(N!)^{-1}$, e pertanto la densità degli stati risulta

$$\gamma(E) = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} = C' V^N E^{(3N/2)-1} \simeq C' V^N E^{3N/2}$$

dato che $N \gg 1$. (Ciò mostra fra l'altro che si può calcolare l'entropia indifferentemente come $k_B \log \gamma$ oppure come $k_B \log \Gamma$).

Pertanto si avrà per l'entropia

$$S = k_B \log \gamma(E) = k_B \log C' + k_B N \log V + \frac{3N}{2} k_B \log E \quad (11.71)$$

(dove $\log C'$ è dell'ordine di $-N \log N$) che può facilmente risolversi rispetto ad E ; e fornisce

$$\log E = \frac{2}{3} \frac{S}{N k_B} - \frac{2}{3} \log V + C''$$

essendo C'' una nuova costante. Passando ai numeri si ha

$$E(S, V) = C''' \frac{1}{V^{2/3}} C^{2S/3R} \quad (11.72)$$

essendo C''' una nuova costante ed $R = N k_B$.

L'energia totale E va identificata con l'energia interna, per cui si ha, per la temperatura T :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \frac{C'''}{V^{2/3}} e^{2S/3R} \cdot \frac{2}{3} R = \frac{2E}{3R} \quad (11.73)$$

e cioè

$$E = \frac{3}{2} RT \quad (11.74)$$

da cui si ricava subito:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} R \quad (11.75)$$

dato che la E risulta dipendere (come deve) dalla sola temperatura.

Calcolando la pressione p si otterrà l'equazione di stato per il nostro sistema:

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = C''' e^{2S/3R} \cdot \frac{2}{3} V^{-5/3} = \frac{2E}{3V} \quad (11.76)$$

Ossia, usando la 11.74:

$$PV = RT$$

che è appunto l'equazione di stato per il gas perfetto.

11.10 Equipartizione dell'energia.

Nel presente paragrafo indicheremo con x_i ($i = 1 \dots 6N$) sia le $3N$ coordinate q_i che le $3N$ componenti delle quantità di moto p_i di un sistema di N particelle.

In generale l'energia $\mathcal{E}$ sarà funzione dei $6N$ argomenti x_i . Ci proponiamo di calcolare il valore medio, relativo all'insieme microcanonico, della quantità

$$x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) \quad (11.77)$$

Tale media sarà la somma (integrale) dei valori che la 11.77 assume nei vari punti consentiti di Γ (e cioè in Ω), divisa per la estensione in fase Ω stessa:

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) \right\rangle &= \frac{1}{\Omega(E)} \int_{E < \mathcal{E} < E + \Delta E} d^{6N}x \cdot x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) = \\ &= \int_{\mathcal{E} < E + \Delta E} d^{6N}x \cdot x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) - \int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x \cdot x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) \end{aligned}$$

Poichè, al solito $\Delta E \ll E$, il primo integrale può essere sviluppato in serie, e si ottiene

$$\begin{aligned} &\int_{E < \mathcal{E} < E + \Delta E} d^{6N}x \cdot x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) = \\ &= \int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x \cdot x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) + \left[\frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x \cdot x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) \right] \Delta E \end{aligned}$$

per cui si potrà scrivere

$$\left\langle x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) \right\rangle = \frac{\Delta E}{\Omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x \cdot x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right)$$

Poiché E rappresenta un valore fissato, sarà ovviamente $\partial E / \partial x_j = 0$, per cui non si commette errore se in luogo di $\partial \mathcal{E} / \partial x_j$ si considera $\partial(\mathcal{E} - E) / \partial x_j$. Si potrà inoltre portare anche x_i sotto il segno di derivata. Ciò non comporta alcun errore finché $i \neq j$ (in tal caso infatti $\partial x_i / \partial x_j = 0$), mentre porterebbe a un termine addizionale pari a $\partial(\mathcal{E} - E) / \partial x_j$ quando $i = j$. Tenendo conto di ciò potremo scrivere:

$$x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) = \frac{\Delta E}{\Omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \left[\int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x \frac{\partial [x_i(\mathcal{E} - E)]}{\partial x_j} - \delta_{ij} \int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x (\mathcal{E} - E) \right]$$

Si noti ora che il primo integrale rappresenta l'integrale di volume della divergenza di un vettore le cui componenti sono $x_i(\mathcal{E} - E)$. Tale integrale

è pari, per il teorema di Gauss, al flusso del vettore stesso attraverso la superficie limite del volume. Tale superficie, nel nostro caso corrisponda ad $\mathcal{E} = E$ ed ivi è quindi nullo il vettore. Ciò mostra che il primo integrale dà come risultato zero. Ne consegue che

$$\left\langle x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) \right\rangle = \delta_{ij} \frac{\Delta E}{\Omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x (\mathcal{E} - E)$$

Il calcolo mostra che

$$\frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x (\mathcal{E} - E) = \int_{\mathcal{E} < E} d^{6N}x = \Gamma(E)$$

(Questo fatto può intuitivamente vedersi come segue: in fig.12 è rappresentata schematicamente $\mathcal{E}$ in funzione di x , che qui sintetizza le $6N$ coordinate x_i .

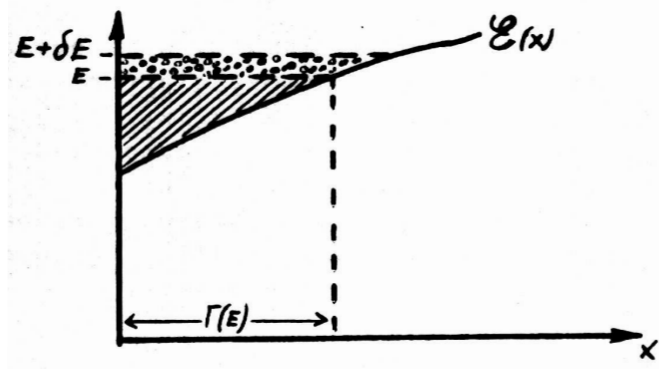


fig.12

L'area tratteggiata corrisponde all'integrale, mentre la striscia punteggiata corrisponde all'incremento Δ dell'integrale derivante da un incremento δE dell'energia. Il rapporto $\Delta/\delta E$, al limite per $\delta E \rightarrow 0$ è proprio la derivata cercata, e si vede subito che tale rapporto è pari proprio all'estensione del campo di integrazione).

D'altra parte si è già visto che $\Omega(E) = \gamma(E)\Delta E$ (cfr 11.66) per cui in definitiva risulta

$$\left\langle x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) \right\rangle = \delta_{ij} \frac{\Gamma(E)}{\gamma(E)}$$

Ma $\gamma(E) = \partial \Gamma(E)/\partial E$ (cfr. 11.67) per cui

$$\left\langle x_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x_j} \right) \right\rangle = \delta_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial E} \log \Gamma(E) \right)^{-1} = \delta_{ij} \frac{k_B}{\partial S / \partial E} = \delta_{ij} k_B T \quad (11.78)$$

per definizione di temperatura.

Il risultato 11.78 costituisce la forma generalizzata del teorema di equipartizione dell'energia. Per vederne il significato in modo più intuitivo, consideriamo il caso, molto frequente in pratica, in cui l'energia sia del tipo

$$\mathcal{E} = \sum_i A_i q_i^2 + \sum_i B_i p_i^2 \quad (11.79)$$

dove A_i, B_i sono delle costanti.

(Così, ad es. l'energia cinetica di traslazione è del tipo $1/2 mv^2$, quella di rotazione $1/2 J\omega^2$, quella potenziale di un oscillatore armonico è $1/2 Kx^2$ e così via).

Considerata allora una coordinata q_i o una quantità di moto p_i si avrà:

$$q_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q_i} \right) = 2A_i q_i^2 \quad p_i \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p_i} \right) = 2B_i p_i^2$$

Il risultato 11.78 dice allora che

$$\langle Aq_i^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad \langle Bp_i^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (11.80)$$

ossia: *Ad ogni termine quadratico dell'energia corrisponde in media lo stesso valore pari ad $1/2 k_B T$.*

Questo risultato consente di calcolare subito il calore specifico per un sistema le cui particelle abbiano energia della forma 11.79. Questo è il caso molto generale in cui ogni particella può ad esempio, traslare, ruotare ed oscillare. Se allora f sono i gradi di libertà di una singola particella (dove i gradi di libertà vibrazionali vanno contati ciascuno due volte, dato che ognuno di essi contribuisce alla 11.79 con un termine cinetico e uno potenziale), a ciascuna particella corrisponderà, in media, l'energia $(f/2)k_B T$.

Se N è il numero totale di particelle sarà allora

$$E = N \frac{f}{2} k_B T = \frac{f}{2} RT \quad (11.81)$$

quindi si ha per il calore specifico

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} R \quad (11.82)$$

11.11 Sistema con fissato numero di particelle, volume e temperatura. Insieme CANONICO.

Ci proponiamo ora di descrivere l'appropriato ensemble per un sistema in cui anziché l'energia si sia fissata la temperatura T . Una tale situazione fisica corrisponde al caso in cui il sistema in considerazione sia posto in contatto termico con un termostato, ossia con un sistema termodinamico la cui capacità termica sia infinitamente maggiore di quella del sistema in studio. Possiamo pensare al nostro sistema come contenente N_1 particelle, mentre penseremo al termostato come ad un secondo sistema contenente N_2 particelle, con $N_2 \gg N_1$.

I due sistemi, presi insieme, costituiscono un sistema isolato (per il quale cioè è fissata l'energia totale E), a cui quindi si possono applicare i risultati visti studiando l'insieme microcanonico.

Indichiamo con E_1 l'energia del primo sistema, e con E_2 quella del secondo. E_1 ed E_2 sono soggetti alla condizione

$$E_1 + E_2 = E \quad (11.83)$$

dove E è fissata.

Se allora $\Omega_1(E_1)$ è l'estensione in fase dell'insieme microcanonico relativo al primo sistema qualora a questo si attribuisca l'energia E_1 , ed $\Omega_2(E_2)$ l'analogo per il secondo sistema, l'estensione in fase del sistema complessivo, relativamente a questo stato, sarà

$$\Omega_{E_1, E_2} = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

Ci proponiamo di valutare quale coppia di valori E_1 , E_2 , soggetti alla condizione 11.83 corrisponda al massimo valore di Ω_{E_1, E_2} . Porremo perciò

$$d\Omega_{E_1, E_2} = \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} dE_2 + \Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} dE_1 = 0$$

con la restrizione derivante dalla 11.83

$$dE_1 + dE_2 = 0$$

Usando al solito i moltiplicatori di Lagrange si ottiene

$$\left(\Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} + \alpha \right) dE_2 + \left(\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} + \alpha \right) dE_1 = 0$$

dove ora dE_1 e dE_2 sono arbitrari. L'annullarsi della somma implica allora l'annullarsi di ciascun coefficiente separatamente, e questo a sua volta implica che

$$\Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} = \Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}$$

e cioè

$$\frac{\partial}{\partial E_2} \log \Omega_2 = \frac{\partial}{\partial E_1} \log \Omega_1$$

Ma per definizione $\log \Omega_2 = S_2$ e $\log \Omega_1 = S_1$ dove S_2 ed S_1 sono le entropie dei due sistemi. Inoltre si sa che $\partial S / \partial E = 1/k_B T$, quindi la suesposta condizione implica che sia

$$T_2 = T_1$$

e cioè: Fra tutti i modi possibili con cui l'energia totale E può ripartirsi fra i due sistemi, la massima probabilità (estensione in fase) compete a quella ripartizione E_1, E_2 cui fa riscontro una stessa temperatura nei due sistemi. (Condizione di oquilibrio termico).

Ciò posto ci proponiamo di valutare l'estensioni in fase di uno stato del nostro sistema tale che:

- 1) Il sub-sistema 1 sia in un ben preciso MICROSTATO, caratterizzato dai valori q_i, p_i .
- 2) Il sub-sistema 2 sia in uno qualunque dei suoi tati possibili.

Così facendo noi fissiamo l'attenzione sul sistema 1 mentre ci disinteressiamo del sistema 2 (termostato), il cui unico scopo sarà di fissare la temperatura.

Se E_1 rappresenta l'energia che compete al sistema 1 nel particolare microstato scelto, sarà $E_2 = E - E_1$. Allora l'estensione in fase dello stato del sistema 2 sarà semplicemente $\Omega_2(E_2) = \Omega_2(E - E_1)$, mentre l'estensione in fase del sistema 1 sarà soltanto $d^{3N}p d^{3N}q$. Si ha perciò complessivamente

$$\rho(p, q) d^{3N}p d^{3N}q = \Omega_2(E_2) d^{3N}p d^{3N}q \quad (11.84)$$

Ora, imponendo che la temperatura sia eguale nei due sistemi, ne consegue che con la massima probabilità E_1 avrà il valore $\overline{E_1}$ (e quindi $E_2 = \overline{E_2} = E - \overline{E_1}$). Solo valori di E_1 molto prossimi ad $\overline{E_1}$ avranno probabilità non nulla di verificarsi, per cui nella 11.84 ci si aspetta che E_1 , pur essendo una variabile, differisca sempre molto poco da $\overline{E_1}$. (Quei termini per cui differisce molto corrispondono a estensioni in fase $\Omega(2)$ tendenti a zero, e non forniscono contributo apprezzabile alla ρ).

D'altra parte, per ipotesi, il sistema 1, sebbene macroscopico, è estremamente più piccolo del sistema 2, per cui sarà $\overline{E}_1 \ll E_2$ ed anche, a maggior ragione $\overline{E}_1 \ll E$. Ma si è visto sopra che E_1 differisce sempre poco da $\overline{E}_1$ (nei termini che contano), per cui si ha anche $E_1 \ll E$.

Se allora prendiamo i logaritmi di 11.84 si avrà

$$k_B \log \rho = k_B \log \Omega_2(E_2) = S_2(E - E_1)$$

ed $S_2(E_2) = S_2(E - E_1)$ potrà svilupparsi in serie, fornendo:

$$S_2(E - E_1) \simeq S_2(E) - \frac{\partial S_2}{\partial E} E_1 + \dots$$

e cioè

$$\log \rho = \frac{S_2(E)}{k_B} - \frac{E_1}{k_B T}$$

e infine, passando ai numeri

$$\rho(p, q) = \exp \left[\frac{S_2(E)}{k_B} \right] \exp \left(-\frac{E_1}{k_B T} \right)$$

Il primo fattore è indipendente dalle variabili del primo sistema, a riguarda solo il termostato per cui v'è considerato come una costante C . Di conseguenza

$$\rho(p, q) = C \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \quad (11.85)$$

dove si è ormai indicato con E l'energia (E_1) del primo sistema. La 11.85 ha il seguente significato: Considerato lo spazio delle fasi p, q del nostro sistema, l'estensione in fase del microstato (che nel caso microcanonico è semplicemente $d^{3N} p d^{3N} q$), ossia la probabilità del microstato, è data da $\rho(p, q) d^{3N} p d^{3N} q$. La ρ assegna quindi un peso diverso ai vari punti dello spazio delle fasi. Essa prende il nome di "densità", e la 11.85 corrisponde alla distribuzione di densità relativa alla situazione fisica considerata (T, V, N fissati). L'ensemble di cui la 11.85 dà la densità di distribuzione prende il nome di insieme CANONICO (ripetiamo, per confronto, che nel caso dell'insieme microcanonico la densità sarebbe pari ad 1 (costante), in conseguenza della equiprobabilità di tutti i microstati. Tale equiprobabilità ora non sussiste più, come conseguenza dell'aver fissato la temperatura).

Ora il volume dello spazio Γ occupato dall'insieme canonico va calcolato pesando i singoli elementi con la densità ρ . Si ha cioè:

$$\Omega(T) = C \int d^{3N} p d^{3N} q \exp \left[-\frac{E(p, q)}{k_B T} \right] \quad (11.86)$$

L'integrale dovrebbe essere esteso a quella regione dallo spazio Γ fisicamente possibile, per la quale cioè (nel vecchio simbolismo) è $E_1 < E$. In pratica si può ignorare tale restrizione, dato che l'esponenziale cade rapidamente a zero al crescere di E .

La quantità $\Omega(T)$ data dalla 11.86 prende anche il nome di FUNZIONE DI PARTIZIONE o anche SOMMA DEGLI STATI.

Si passa alla termodinamica postulando che:

$$F = k_B T \log \Omega(T) \quad (11.87)$$

dove $F = E - TS$ è l'energia libera.

Come per l'entropia nell'insieme microcanonico si può dimostrare che la F definita dalla 11.87 corrisponde effettivamente alla energia libera. Dalla conoscenza della F la termodinamica del sistema consegue facilmente con le usuali regole dei potenziali termodinamici.

Ciò che qui vogliamo sottolineare è che, una volta fissata la temperatura, l'energia E del sistema non è più, a rigore, fissata. Teoricamente essa può prendere ogni valore, sebbene si sia visto che esiste un valore più probabile E .

Vedremo ora di che entità siano le fluttuazioni in energia. Calcoliamo dapprima l'energia media (usando anche la 11.87):

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{C}{\Omega(T)} \int d^{3N} p d^{3N} q E \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) = \\ &= \exp \left(\frac{F}{k_B T} \right) \int d^{3N} p d^{3N} q E \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

Possiamo anche scrivere

$$\int d^{3N} p d^{3N} q (E - \langle E \rangle) \exp [\beta(F - E)] = 0$$

essendo $\beta = 1/k_B T$.

Deriviamo ora tale espressione rispetto a β , rilevando che $E(p, q)$ non dipende da β . Si ottiene

$$\int d^{3N} p d^{3N} q \left[-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} + (E - \langle E \rangle) \left(F - E + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \right) \right] \exp [\beta(F - E)] = 0$$

Notiamo ora che

$$\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = -T \frac{\partial F}{\partial T} = TS \quad \text{dato che} \quad \frac{\partial F}{\partial T} = -S$$

Inoltre $F = \langle E \rangle - TS$, per cui la precedente espressione diviene:

$$-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \int d^{3N}p d^{3N}q (E - \langle E \rangle)^2 \exp[\beta(F - E)]$$

ma l'integrale rappresenta ora la media, sull'insieme canonico, di $(E - \langle E \rangle)^2$. Dunque:

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B T^2 C_V \quad (11.88)$$

La fluttuazione quadratica media risulta proporzionale a C_V , per cui la radice di tale fluttuazione sarà proporzionale a $\sqrt{C_V}$.

Poiché l'energia cresce al crescere del numero di particelle come N , ed anche C_V cresce come N , si ha che il rapporto fra fluttuazione ed energia decresce come $1/\sqrt{N}$ e tende a zero per $N \rightarrow \infty$.

Dunque il valore $\langle E \rangle$ non solo è il valore più probabile, ma è anche quello che, in pratica, il sistema assume con certezza.

11.12 Sistemi con fissata temperatura, potenziale chimico e volume. Insieme GRAN CANONICO.

L'ultimo ensemble, che qui considereremo brevemente, è quello che prende il nome di GRAN CANONICO. Tale ensemble corrisponde a un sistema per il quale si sia fissata la temperatura, il volume ed il potenziale chimico μ . Così come si passa dall'insieme microcanonico (E fissata) all'insieme canonico (T fissata) considerando un sub-sistema in grado di scambiare energia con un sistema molto più grande (Termostato) che ne fissa la temperatura, si passerà all'insieme gran canonico considerando un sub-sistema capace di scambiare particelle con un sistema molto più grande, che ne fissa il potenziale chimico. Si capisce che così come, fissando T l'energia E resta libera di fluttuare, fissando μ sarà il numero N di particelle costituenti il sistema a poter fluttuare.

I calcoli relativi a tale ensemble si sviluppano in maniera analoga a quelli visti nel par. precedente. Noi qui non li svilupperemo in dettaglio, limitandoci a fornire il risultato. Si ottiene per la densità

$$\rho(p, q, N) = C \exp\left(-\frac{E - \mu N}{k_B T}\right) \quad (11.89)$$

che fornisce il peso statistico dello stato del sistema quando questi possieda N particelle, ciascuna caratterizzata da certi valori di p e q , essendo E

l'energia che compete a tale stato. La funzione di partizione gran canonica risulta, in conseguenza

$$\begin{aligned}\Omega(T, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int \rho(p, q, N) d^{3N}p d^{3N}q = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \int C \exp\left(-\frac{E(p, q)}{k_B T}\right) d^{3N}p d^{3N}q = \sum_{N=0}^{\infty} Z^N \Omega_N(T)\end{aligned}\quad (11.90)$$

dove $\Omega_N(T)$ è la funzione di partizione canonica per un sistema ad N particelle (cfr. 11.86), e si è definito

$$Z = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (11.91)$$

che prende il nome di FUGACITÀ.

La termodinamica del sistema si ottiene postulando che

$$pV = k_B \log \Omega(T, \mu) \quad (11.92)$$

Il numero medio $\bar{N}$ di particelle (che è il valore intorno a cui N fluttua) si otterrà semplicemente facendo la media:

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N}p d^{3N}q N \rho(p, q, N)}{\Omega(T, \mu)} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N Z^N \Omega_N(T)}{\sum_{N=0}^{\infty} Z^N \Omega_N(T)}$$

e, come si vede, risulta

$$\langle N \rangle = Z \frac{\partial}{\partial Z} \log \Omega(T, \mu) \quad (11.93)$$

D'altra parte, si avrà anche la possibilità di calcolare l'energia E :

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Omega(T, \mu) \quad (11.94)$$

che ora risulta funzione anche di Z . Quest'ultima variabile può però eliminarsi con l'aiuto della 11.93, ottenendo così l'energia in funzione della temperatura e di N , a partire dalla quale la termodinamica del sistema può essere costruita.

I APPENDICE AL CAP. 11

In questa appendice esporremo brevemente quali importanti modificazioni vanno apportate alle considerazioni svolte nel presente capitolo per tenere conto dei risultati della meccanica quantistica. Ovviamente non possiamo qui entrare in dettaglio per quanto riguarda le teorie quantistiche, ma ci limiteremo ad indicare alcuni risultati e a mostrarne l'importanza relativamente alla termodinamica statistica. Il linguaggio che useremo sarà necessariamente non rigoroso, allo scopo di renderlo più intuitivo.

Precisiamo innanzitutto che la trattazione quantistica diviene essenziale quando si abbia a che fare con sistemi microscopici quali singoli atomi o molecole. In questi casi la meccanica classica non è assolutamente applicabile e darebbe luogo a risultati in contrasto con la esperienza.

Per quanto ci riguarda, due risultati quantistici sono di predominante importanza:

- 1°) Le particelle elementari (p.es. le molecole di un gas) vanno considerate come INDISTINGUIBILI.
- 2°) L'energia che un sistema microscopico può possedere non può essere qualunque, ma deve assumere un valore ε_i fra un certo numero di valori discreti $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_n$ (che possono anche essere infiniti).

Il 1° punto ha una fondamentale importanza quando si tratti di contare i microstati corrispondenti a un dato macrostato. Due microstati che differiscano per lo scambio di due particelle, e che sarebbero considerati distinti in meccanica classica, vanno invece considerati come lo stesso microstato, e quindi contati per uno e non per due. Ovviamente ciò modifica la statistica usata, e di conseguenza i risultati ottenuti.

Una applicazione di questi concetti consenta di risolvere un paradosso famoso, noto come “Paradosso di Gibbs”. Riconsideriamo la espressione microcanonica per l'entropia; eq. 11.71:

$$S = k_B \log C' = k_B \log C' + k_B N \log V + \frac{3N}{2} k_B \log E$$

dove C' è proporzionale a $-\frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2}$, per cui per i nostri scopi converrà scrivere

$$S = S_0 + k_B N \log V \frac{3N}{2} k_B \log \varepsilon = S_0 + k_B N \log V \varepsilon^{3/2} \quad (\text{I.1})$$

dove $\varepsilon = E/N = 3/2 k_B T$ per il teorema di equipartizione.

Consideriamo ora N_1 molecole di un gas, occupanti il volume V_1 ed N_2 molecole di un altro gas occupante il volume V_2 , entrambi alla stessa temperatura T , e consentiamo ai due gas di mescolarsi, costituendo così un sistema di $N_1 + N_2$ particelle in un volume $V_1 + V_2$ ed alla medesima temperatura T .

Usando la [I.1](#) avremo per l'entropia prima del mescolamento

$$S = S_0^{(1)} + S_0^{(2)} + k_B N_1 \log V_1 \varepsilon^{3/2} + k_B N_2 \log V_2 \varepsilon^{3/2}$$

e dopo il mescolamento

$$S' = S_0^{(1)} + S_0^{(2)} + k_B (N_1 + N_2) \log (V_1 + V_2) \varepsilon^{3/2}$$

dato che ε , è comune ai due gas e al loro miscuglio. Si ha un aumento di entropia:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S}{k_B} &= \frac{S' - S}{k_B} = (N_1 + N_2) \log (V_1 + V_2) \varepsilon^{3/2} - N_1 \log V_1 \varepsilon^{3/2} + \\ &\quad - N_2 \log V_2 \varepsilon^{3/2} = N_1 \log \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \log \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0 \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

Ora se i due gas sono effettivamente diversi, tale risultato (secondo cui l'entropia si accresce seguito al mescolamento) è corretto e corrisponde ai dati sperimentali. Tuttavia la natura del gas non entra nelle considerazioni che conducono alla [I.2](#), che quindi dovrebbe restare valida anche se i due gas fossero identici. Ma ciò conduce ad un paradosso: infatti un qualunque gas potrà sempre essere pensato come ottenuto mescolandone due metà, o quattro quarti...e così via, di modo tale la sua entropia non potrebbe avere un valore ben definito e potrebbe addirittura tendere all'infinito.

Il paradosso si risolve appunto ricorrendo alla indistinguibilità delle particelle identiche (che è un principio puramente quantistico) che conduce ad una diversa statistica usando la quale il paradosso viene eliminato.

Per quanto riguarda il secondo punto, ossia il fatto che l'energia di un sistema microscopico può assumere solo valori discreti (e cioè, come suol dirsi, è "quantizzata") le sue conseguenze sono ancor più rilevanti e consentono di spiegare numerosi fatti sperimentali incomprensibili nell'ambito della meccanica classica.

In particolare la quantizzazione dell'energia comporta la non validità del principio di equipartizione dell'energia.

Secondo tale principio, infatti, considerato un grado di libertà di una molecola, p.es. di vibrazione, ad esso dovrebbe corrispondere, in media una energia ε pari a $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = k_B T$. Ora tale energia media dovrebbe tendere a zero, con continuità, per $T \rightarrow 0$.

Se però si tiene conto che l'energia ε di oscillazione può assumere solo un valore del tipo

$$\varepsilon = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (I.3)$$

(dove h è una costante (di Plank), e questo è appunto un risultato quantistico), si vede che appena la temperatura si abbassa al disotto del valore per il quale

$$k_B T = h\nu$$

la molecola non è più in grado di oscillare. Infatti un oscillatore o possiede l'energia $h\nu$ o possiede energia zero. Se l'energia $h\nu$ è troppo elevata (a quella temperatura) rispetto all'energia che mediamente è disponibile, e che è pari a $k_B T$, la molecola non oscillerà affatto. (Per fare un esempio, poiché la minima moneta in circolazione è quella da $L.5$, se in un gruppo di N persone la somma che in media è a disposizione di ciascuno è molto inferiore a $L.5$, la maggior parte delle persone non possiederà alcuna somma del tutto).

Poiché il discorso fatto per le oscillazioni vale anche per le rotazioni, siamo in grado di spiegare l'andamento sperimentale del calore specifico di un gas p.es. biatomico, che è del tipo indicato in fig.13.

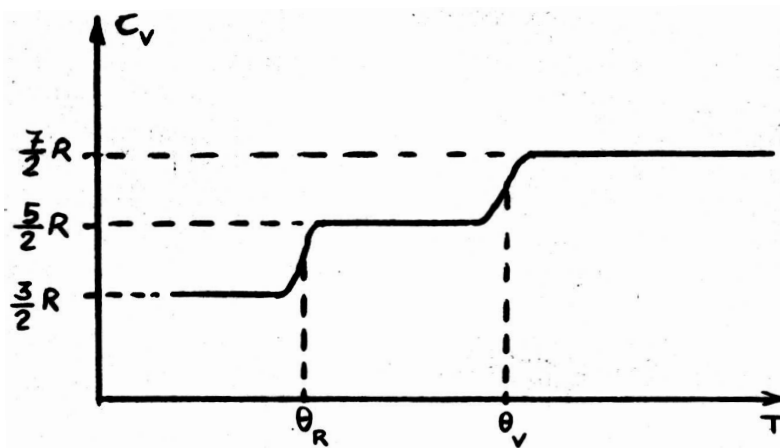


fig.13

Dal punto di vista meccanico una molecola biatomica è assimilabile ad un segmento. Essa possiederà 7 gradi di libertà di cui tre di traslazione (del baricentro) due di rotazione (intorno ad assi ortogonali fra loro e al segmento) ed uno (doppio) di vibrazione (nel senso della lunghezza) (v.fig.14). Secondo le teorie classiche il calore specifico dovrebbe essere indipendente da T e pari a $\frac{7}{2}R$ (per una mole).

In realtà, a bassa temperatura, non v'è energia sufficiente per eccitare anche al più basso valore possibile né le rotazioni né le vibrazioni. La molecola si comporta come se potesse solo traslare (3 gradi di libertà) ed il calore specifico varrà $\frac{3}{2}R$. Al crescere di T si raggiungerà un valore Θ_R tale che l'energia media è sufficiente per eccitare le rotazioni, ma non le vibrazioni. La molecola si comporterà allora come se avesse 5 gradi di libertà, ed il C_V varrà $\frac{5}{2}R$ (fra parentesi questa è la situazione per la maggior parte dei gas biatomici a temperatura ambiente). Infine a temperature ancora più alte si raggiungerà un valore Θ_V per il quale l'energia media è sufficiente ad eccitare anche le vibrazioni, per cui C_V raggiungerà il valori classico $\frac{7}{2}R$.

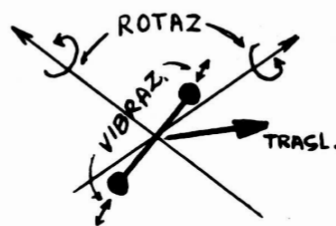


fig.14

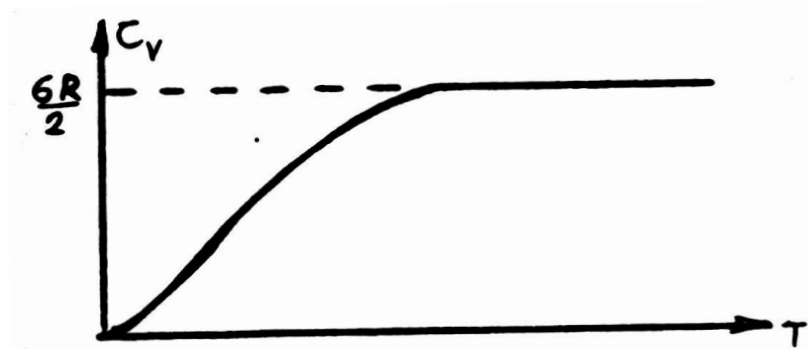


fig.15

Analogo ragionamento può farsi nel caso dei solidi. Ivi gli atomi possono solo oscillare intorno alle posizioni di equilibrio, per cui ai hanno tre gradi (doppi) di libertà. Il C_V dovrebbe allora essere pari a $\frac{6}{2}R$ (legge di DULONG e PETIT) ad ogni temperatura. Viceversa l'esperienza mostra (e la teoria consente di spiegare) come $C_V \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$ (cfr. fig.15).

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 11

- 1) K. Huang - Statistical Mechanics - John Wiley & Sons, New-York 1963.
- 2) G.E. Uhlenbeck e G.W.Ford - Lectures in Statistical Mechanics-American Math. Society, Providence, Rhode Island, 1963.

12 CENNI DI MECCANICA STATISTICA

12.1 Premessa. Le equazioni del moto nella forma Hamiltoniana.

Come accennato all'inizio del cap. precedente, secondo la nostra suddivisione la meccanica statistica (ed analitica) si occupa di discutere e ricavare risultati generali, indipendenti dal particolare sistema considerato, ma derivanti direttamente dalla struttura delle leggi fondamentali del moto. La ragione dell'uso di metodi statistici deriva anche qui, come è ovvio, dall'enorme complicazione presentata dallo studio dinamico di sistemi macroscopici ($6N$ gradi di libertà).

Cercheremo qui di abbozzare la differenza sostanziale fra termodinamica statistica e meccanica statistica. Come si è visto, nel primo caso, il concetto fondamentale è quello di ENSEMBLE. Un ensemble è una collezione di sistemi, ognuno in un microstato diverso, ma corrispondenti tutti allo stesso macrostato, fissato con una opportuna scelta delle variabili (termodinamiche) di stato.

Ad ogni Ensemble corrisponde una densità ρ che assegna un certo peso ad ogni stato, ed a partire dalla quale si possono calcolare i valori medi di una qualunque grandezza fisica $A(p_i, q_i)$ connessa col sistema:

$$\langle A \rangle = \int_{\Gamma} A(p_i, q_i) \rho(p_i, q_i) d^{3N}p d^{3N}q \quad (12.1)$$

Tali medie prendono, appunto il nome di “medie d'insieme”.

Nel caso della meccanica statistica invece, si considera UNO stato microscopico (ossia si considera un insieme di $6N$ valori p_i, q_i) cui corrisponde UN punto nello spazio delle fasi Γ .

In conseguenza delle varie azioni fisiche agenti nel sistema, i valori di p_i e q_i varieranno nel tempo, conformemente ad opportune equazioni di moto:

$$\left. \begin{aligned} p_i &= p_i(t) \\ q_i &= q_i(t) \end{aligned} \right\} \quad (12.2)$$

Pertanto il punto rappresentativo in Γ si sposterà al passare del tempo, e descriverà una traiettoria (traiettoria di fase) nello spazio Γ . La meccanica statistica cerca di ottenere quante più informazioni possibile sul tipo di traiettoria e sulle sue proprietà. Anche in questo caso si potranno calcolare valori medi di grandezze $A(p_i, q_i)$ relativi al sistema considerato, ma tali medie, valutate lungo la traiettoria di fase, sono ora MEDIE TEMPORALI:

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A[q_i(t), p_i(t)] dt \quad (12.3)$$

Un punto fondamentale è che il calcolo effettivo di una media del tipo 12.3 richiede la conoscenza delle $6N$ equazioni del moto 12.2, conoscenza che quasi mai può effettivamente ed esplicitamente essere posseduta, data l'enorme complessità dal sistema dinamicamente considerato.

D'altra parte, considerata una grandezza macroscopica A connessa al sistema (p.es. la pressione, la temperatura etc), quando si esegua una misura macroscopica di tale grandezza ci si aspetta che il risultato debba essere connesso con un valore medio di tipo 12.3 piuttosto che di tipo 12.1. Infatti una misura richiederà sempre un intervallo finito di tempo t , che generalmente è estremamente lungo comparato coi tempi relativi ai moti microscopici (p.es. coi tempi medi di collisione).

Durante tale intervallo il sistema sarà, istante per istante, in un ben preciso stato microscopico $p_i(t), q_i(t)$ ($i = 1 \dots 3N$), che evolve conformemente alle leggi della dinamica. Viceversa l'ensemble è una pura costruzione mentale che non trova riscontro nella realtà fisica.

Ci si trova quindi nella situazione di poter attribuire senso fisico alle medie temporali, ma di non saperle calcolare. Viceversa sappiamo calcolare le medie d'insieme, ma ad esse non possiamo attribuire alcun significato fisico diretto, se non in senso probabilistico.

Il problema di mettere in relazione i due tipi di medie è un fondamentale problema fisico, che tutt'oggi non può ancora dirsi completamente risolto. Usualmente si pone COME IPOTESI NON DIMOSTRATA che dette medie coincidano:

$$\langle A \rangle = \bar{A}$$

Tale ipotesi prende il nome di IPOTESI ERGODICA. Noi torneremo a parlarne in questo capitolo.

Per adesso vogliamo brevemente esporre una forma per le equazioni del moto, molto utile in meccanica statistica.

Si è già visto (cap.2, par.1) come possano usarsi le equazioni di Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (12.4)$$

in cui $\mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ è una funzione (Lagrangiana) caratteristica del sistema). Le 12.4 costituiscono un sistema di $3N$ equazioni differenziali del secondo ordine, che una volta risolte forniscono le equazioni del moto $q_i = q_i(t)$.

Nella forma che qui vogliamo esporre, anziché usare la funzione Lagrangiana si usa una nuova funzione detta HAMILTONIANA:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(q_i, p_i, t) \quad (12.5)$$

che dipende dalle coordinate e dalle quantità di moto degli N punti costituenti il sistema. Tale funzione si suppone assegnata e caratterizza completamente il sistema. A partire dalla Hamiltoniana si possono scrivere le equazioni dinamiche:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i \end{aligned} \right\} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (12.6)$$

che prendono il nome di *Equazioni di Hamilton*.

A differenza delle 12.4, le 12.6 sono un sistema di $6N$ equazioni. Esse però sono del *primo ordine* nel tempo, mentre quelle di Lagrange sono del secondo ordine.

Le affermazioni implicitamente contenute nella 12.5 e nelle equazioni del moto 12.6 possono essere derivate da principi molto generali (principi variazionali). Tuttavia per i nostri scopi assumeremo la loro validità come un *assioma* (che, concettualmente, corrisponde al secondo principio della dinamica, di cui costituisce una espressione particolarmente utile per i nostri scopi). Qui ci limitiamo a dire che la funzione $\mathcal{H}$ rappresenta l'energia totale del sistema, espressa per mezzo delle coordinate generalizzate q_i e delle corrispondenti quantità di moto p_i .

Se facciamo la derivata totale rispetto al tempo della funzione Hamiltoniana, notando che questa può dipendere da t sia direttamente, sia mediante le q_i e le p_i (che, a loro volta sono funzioni di t) avremo

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \dot{p}_i$$

da cui, usando le equazioni del moto, si vede che

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \quad (12.7)$$

Ossia se l'Hamiltoniana non dipende esplicitamente dal tempo ($\partial\mathcal{H}/\partial t = 0$), essa non varia nel corso del moto ($d\mathcal{H}/dt = 0$): è questo il teorema di conservazione dell'energia.

Concludiamo questo paragrafo facendo un esempio estremamente semplice. Considerato un oscillatore armonico unidimensionale, si avrà per esso l'hamiltoniana (che si assume data):

$$\mathcal{H}(x, p) = \frac{1}{2} K x^2 + \frac{p^2}{2m}$$

Allora le equazioni del moto 12.6 divengono:

$$\begin{cases} \frac{p}{m} = \frac{dx}{dt} \\ Kx = -\frac{dp}{dt} \end{cases}$$

La prima dà il significato (usuale) di $p = mv$, mentre la seconda corrisponde all'usuale seconda legge $F = ma$, con $F = -Kx$.

12.2 Spazio delle Fasi. Teorema di Liouville.

Abbiamo già introdotto lo spazio delle fasi Γ , a $6N$ dimensioni, un punto del quale corrisponde a uno stato dinamico (microscopico) ben preciso del sistema, in quanto precisa i valori assunti dalle $3N$ coordinate e dalle $3N$ quantità di moto. Assegnato un punto p_0 in Γ , e data l'Hamiltoniana del sistema, le equazioni del moto 12.6 consentono di valutare le q_i e le p_i ad ogni istante del tempo, e forniscono quindi la traiettoria di fase del sistema che, al tempo $t = 0$ si trovava nello stato p_0 .

Alcune proprietà di tale traiettoria possono direttamente essere dedotte come conseguenza delle equazioni del moto. Una di tali proprietà è che (nell'ipotesi che $\mathcal{H}$ non dipenda esplicitamente dal tempo, come noi supporremo sempre) dovendo conservarsi l'energia, la traiettoria di fase dovrà sempre giacere sulla superficie (varietà a $6N - 1$ dimensioni):

$$\mathcal{H}(p_i, q_i) = \mathcal{H}(p_i^0, q_i^0) = \text{cost.} \quad (12.8)$$

dove q_i^0 e p_i^0 sono le coordinate di p_0 .

Una seconda proprietà deriva dal fatto che la soluzione del sistema 12.6 è unica, come insegna l'analisi. Ciò significa che la traiettoria in fase non può mai intersecare se stessa.

Infatti se ciò accadesse in un punto (come Q in fig.1), da tale punto si dipartirebbero due possibili percorsi, ossia il sistema, posto inizialmente nello stato Q potrebbe indifferentemente evolvere in due modi distinti, contro il teorema di unicità della soluzione delle equazioni del moto.



fig.1

Per la stessa ragione, per ogni punto dello spazio delle fasi passa una ed una sola traiettoria di fase.

Una ulteriore conseguenza molto importante è contenuta nel famoso teorema di Liouville.

Nello spazio Γ un elemento di volume sarà dato da:

$$d\Gamma = d^{3N}q d^{3N}p \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \quad (12.9)$$

mentre il volume di una finita regione Ω sarà ovviamente

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} d^{3N}p d^{3N}q \quad (12.10)$$

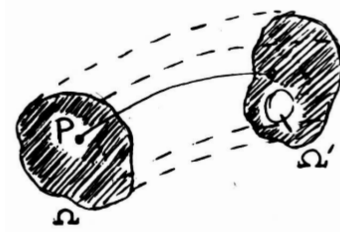


fig.2

Ora, considerato un punto P in Ω , esso come più volte ripetuto rappresenterà uno stato del nostro sistema. Tale stato evolve nel tempo in conformità delle 12.6, e dopo un certo tempo sarà rappresentato da un nuovo punto Q .

Lo stesso ragionamento può farsi per ogni punto di Ω : l'insieme di tali punti rappresenta un insieme di possibili "stati iniziali", a partire dai quali si avrebbe una ben precisa evoluzione temporale. Dopo un certo intervallo di tempo, tale insieme di stati evoluti sarà contenuto in una nuova regione Ω' di Γ . La regione Ω' corrisponde all'evoluzione temporale della regione Ω . Il teorema di Liouville afferma che nel corso dell'evoluzione temporale resta costante il volume di una qualsiasi regione di Γ , ossia afferma che

$$V(\Omega') = V(\Omega) \quad (12.11)$$

Il teorema si dimostra facilmente considerando la "velocità" con cui si sposta un punto rappresentativo P .

Poiché le "coordinate" di P sono le q_i e le p_i , le "componenti" della velocità di P saranno

$$\vec{v}_P \equiv \left(\frac{dq_i}{dt}, \frac{dp_i}{dt} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (12.12)$$

Consideriamo ora la divergenza del vettore ($6N/dimensionale$) $\vec{v}_P$:

$$\text{div } \vec{v}_P = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \quad (12.13)$$

che, usando le equazioni del moto, si riduce a zero in conseguenza del teorema di Schwartz.

Dunque il moto dei punti in Γ , che riflette l'evoluzione temporale del sistema, è tale che il campo delle velocità è solenoidale, e ciò garantisce la conservazione del volume.

Da un punto di vista intuitivo si può pensare che lo spazio sia riempito con un fluido, il cui moto sia l'immagine del moto dei punti di Γ , che riflette l'evoluzione del sistema. La 12.13 ci dice allora che tale fluido si muove come un fluidi incompressibile.

12.3 Il problema ergodico.

Supponiamo di adottare il punto di vista della termodinamica statistica e di considerare un insieme microcanonico. Tale insieme corrisponderà in Γ ad una regione Ω . Una media effettuata in tale insieme corrisponderà ad una media calcolata su tutti i punti di Ω , ciascuno dei quali corrisponde ad un diverso microstato, ma allo stesso macrostato.

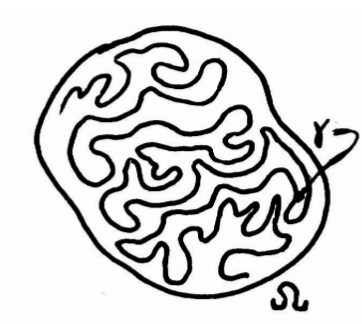


fig.3

Tuttavia, come si è sottolineato nella premessa di questo capitolo, una tale media non ha di per se senso fisico: il sistema, in realtà si trova in un ben preciso stato microscopico, ed evolve, durante il tempo in cui si esegue una misura, lungo la sua traiettoria di fase: è lungo tale traiettoria γ che si dovrebbe calcolare la media, e non su tutta la regione Ω (cfr. fig.3).

L'affermazione che le due medie coincidono, ossia che per una generica grandezza $A(q_i, p_i)$ connessa al sistema si abbia

$$\int_{\Omega} A d^{3N}p d^{3N}q = \int_{\gamma} A d^{3N}p d^{3N}q \quad (12.14)$$

corrisponde alla ipotesi ergodica.

Assumere la validità di tale ipotesi è essenziale per la meccanica statistica. Essa infatti consente di affermare che le medie di ensemble (le uniche che

si sa calcolare) coincidono con le variabili macroscopiche che si misurano, che, viceversa dovrebbero fisicamente corrispondere alle medie temporali (ossia prese lungo la traiettoria).

Non esiste una dimostrazione dell'ipotesi ergodica, sebbene si abbiano un certo numero di teoremi che la rendono plausibile. Sostanzialmente tali teoremi tendono a dimostrare, sotto opportune ipotesi, che la traiettoria di fase γ , in qualche modo, finisce col ricoprire tutta la regione Ω (o, come si dice in linguaggio matematico, che la γ è densa in Ω). Si capisce subito che se ciò è vero, è vera anche l'ipotesi ergodica. Peraltro l'addentrarci ulteriormente in tali questioni è al di là degli scopi di questo testo.

12.4 Reversibilità dinamica ed irreversibilità termodinamica. Due paradossi.

Nell'ambito della meccanica statistica un grosso problema sorge quando ci si chiede da dove tragga origine la irreversibilità dei processi macroscopici. È noto, infatti che le leggi della dinamica sono reversibili, ossia la trasformazione t in $-t$ non ne modifica la struttura, mentre nella termodinamica i fenomeni evolvono secondo una direzione ben precisa, e non è possibile tornare indietro come, del resto, stabilisce esplicitamente il secondo principio. Ora, poiché il comportamento termodinamico (macroscopico) viene derivato, nell'ambito della meccanica statistica e delle teorie cinetiche, da quello dinamico (microscopico), si capisce come ci si debba porre la questione di come conciliare la reversibilità dinamica con la irreversibilità termodinamica.

Questa contraddizione può essere messa ancor più in evidenza considerando due paradossi che sorgono in questo contesto. Il primo prende il nome di “paradosso di reversibilità” (o Umkehrinward), e consiste nella seguente circostanza.

La funzione di distribuzione $f(\vec{v}, t)$, in base alla quale si definisce la funzione H di Boltzmann (cfr. cap.11 par.5) non varia se si cambiano tutte le velocità $\vec{v}_i$ delle varie molecole nelle velocità opposte $-\vec{v}_i$. Infatti, in conseguenza dell'isotropia dello spazio (in assenza di campi di forza), la f dipenderà in ogni caso solo dal modulo di $\vec{v}$, e non dalla sua direzione o verso. Consideriamo allora all'istante $t = 0$ un punto P di Γ , e indichiamo con $f(P)$ la funzione di distribuzione corrispondente a tale stato. Sia ora P' il punto di Γ che rappresenta lo stato che si ottiene da P invertendo tutte le velocità. Sarà allora $f(P') = f(P)$ e, di conseguenza anche $H(P') = H(P)$. Ora, dopo un tempo t lo stato P si sarà evoluto in uno stato Q . Consi-

deriamo ancora lo stato Q' , che rappresenti quello stato relativo all'istante $-t$ che evolverà nello stato P' al tempo $t = 0$ (fig.4). Per la reversibilità microscopica lo stato Q sarà identico allo stato Q' , salvo che per l'inversione delle velocità, ossia Q e Q' sono fra loro nella stessa relazione in cui stanno P e P' . Detto in altre parole, lo stato P' si evolve esattamente come lo stato P , nella direzione $-t$ anzichè nella direzione t .

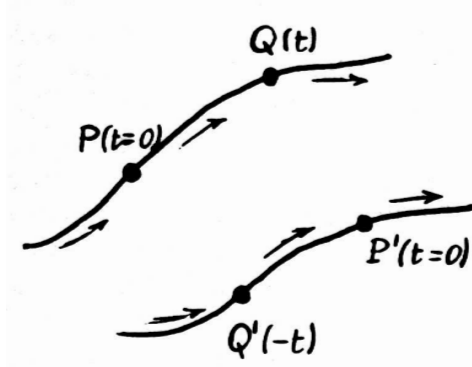


fig.4

In particolare deve aversi $H(Q) = H(Q')$. D'altra parte il teorema H stabilisce che

$$H(Q) \leq H(P)$$

ed anche :

$$H(P') \leq H(Q') \quad (12.15)$$

ma si è appena visto che $H(P) = H(P')$ ed $H(Q) = H(Q')$ per cui la 12.15 può valere solo con i segni di eguaglianza. Ora ciò è possibile solo

se la distribuzione è quella di equilibrio (ossia se la f coincide con la f_0 di Maxwell-Boltzmann). In ogni altro caso il teorema H sembra cadere in difetto, e poiché tale teorema è fondato sull'ipotesi del caos molecolare se ne deve dedurre che, salvo che per la distribuzione di equilibrio, tale ipotesi, se vale per un certo tipo di moto non può valere per il moto inverso. In realtà tale paradosso può essere risolto quando si rifletta che la funzione H non è una funzione CONTINUA del tempo. Essa infatti (come del resto la f stessa) cambia in maniera *discontinua* a causa delle collisioni. Lo stesso stato di caos molecolare può essere discontinuamente creato e distrutto a causa delle collisioni.

Il secondo paradosso è, in linea di principio, molto più ben fondato. Esso deriva da un celebre teorema, noto come TEOREMA DI RICORRENZA DI POINCARÈ. Secondo tale teorema, che può rigorosamente essere dimostrato, dato uno stato P in Γ , la traiettoria di fase del sistema rappresentato da P all'istante $t = 0$, dopo un tempo abbastanza lungo, ripassa vicino quanto si vuole da P , e vi ripassa infinite volte. Tale teorema stabilisce, in pratica, che qualunque tipo di moto è, in ultima analisi un moto PERIODICO, e ciò con tutta la accuratezza che si vuole.

Ora, come è ovvio, se seguiamo l'evoluzione del sistema, da una parte la funzione H deve continuamente diminuire, d'altra parte, allorché la traiettoria ripassa vicino quanto si vuole allo stato iniziale, H dovrebbe

riprendere, con la precisione che si vuole, lo stesso valore iniziale. Da ciò il “paradosso della ricorrenza” (o *Wiederkehrreinward*).

Dobbiamo intanto notare che il “tempo di ricorrenza” può essere estremamente lungo. Ad esempio per un sistema di 10^{18} particelle (si ricordi che un *grammoatomo* ne contiene $6,02 \times 10^{23}$), se si vuole riottenere lo stato iniziale (entro 10^{-7} cm e 100 cm/sec) si dovrebbe attendere 10^{1019} anni, che è un numero inimmaginabile grande. D'altra parte occorre riflettere ad un punto molto importante: Dato un sistema di N particelle identiche, lo stato che si ottiene permutando fra loro le particelle è identico a quello di partenza non solo dal punto di vista macroscopico, ma anche da quello microscopico. Per riottenere lo stesso stato, cioè, non è necessario che ciascuna particella riacquisti la sua posizione e velocità, ma è sufficiente che ciascuna acquisti posizione e velocità di una qualunque altra. Ciò comporta che accanto al lungo periodo di Poincarè occorre considerare un effettivo periodo molto breve, che, grosso modo, sta in rapporto al periodo di Poincarè nel numero di Permutazioni possibili degli N oggetti, ossia come $N!$.

Si vede che poiché $\log N! \simeq N \log N$, si avrà

$$N! \simeq \exp(N \log N)$$

che è un numero dello stesso ordine di grandezza (ed addirittura maggiore) di quello che misura il periodo di Poincarè.

Ne risulta un “periodo effettivo” che è estremamente breve. Probabilmente è in questa circostanza che va ricercata la soluzione del paradosso di ricorrenza.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 12

Per le questioni accennate nel presente capitolo si indicano i seguenti testi:

1. K.Huang, Statistical Mechanics, op.cit.
2. G.E.Uhlenbeck e G.W.Ford - Lectures in statistical mechanics op. cit.
3. M.Born. Filosofia naturale della Causalità e del caso, op.cit.
4. A. I. Khintchine - Mathematical Foundations of Statistical Mechanics. Dover Pub. New York 1949.

13 IL TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

13.1 Formulazione del terzo principio. Sue conseguenze.

Si è già fatto rilevare che la funzione di stato Entropia è definita solo mediante le sue variazioni:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Trasf.Rev.}) \quad (13.1)$$

e pertanto in essa è sempre contenuta una costante arbitraria. Fissato cioè uno stato iniziale 0, e detta S_0 l'entropia del sistema relativa a tale stato (con S_0 costante arbitraria), l'entropia di ogni altro stato A resta definita dalla relazione:

$$S(A) = S_0 + \int_0^A \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Trasf.Rev.}) \quad (13.2)$$

L'arbitrarietà della costante S_0 si riflette a sua volta in una indeterminazione delle funzioni di stato F e G , che restano a loro volta definite a meno della *funzione* arbitraria TS_0 (a parte la costante additiva arbitraria dell'energia interna).

La maggiore difficoltà che tale situazione comporta consiste nel fatto che, a priori, la costante arbitraria S_0 potrebbe essere diversa per i diversi sistemi termodinamici che si considerano. Si capisce facilmente la confusione che ciò comporterebbe, specie in quei processi, come le reazioni chimiche, in cui si ha una trasformazione delle specie costituenti il sistema.

Il terzo principio della termodinamica pone riparo a tale situazione, affermando che:

“L'entropia di un sistema, allo zero assoluto, è una *costante universale*, ossia è indipendente dal sistema considerato, ed ha un valore finito”.

In conseguenza di tale principio, scegliendo come stato di riferimento uno stato in cui $T = 0 \text{ K}$, la costante 13.2 diviene una costante universale

(che, come ripeteremo in seguito, potrà addirittura porsi eguale a zero) ed ogni ragione di ambiguità sparisce.

Come ogni altro principio fisico, il terzo principio (noto anche come POSTULATO DI NERNST) non è, di per se, dimostrabile. Esso riposa su numerose verifiche sperimentali che ne costituiscono la base empirica. Vediamo alcune di tali verifiche, esaminando le conseguenze del principio stesso.

1) I calori specifici devono tendere a zero per $T \rightarrow 0$.

Considerata una generica trasformazione reversibile R , sarà

$$\delta Q = C_R dT$$

dove C_R è la capacità termica del sistema relativa alla prescelta trasformazione (C_R potrà essere C_p o C_V o una qualunque altra capacità termica). Allora la 13.2 si scrive

$$S(A) = S_0 + \int_0^A C_R \frac{dT}{T} \quad (13.3)$$

dove 0 è uno stato in cui $T = 0K$. Ora, poiché per il terzo principio S_0 deve essere finito, ed inoltre anche $S(A)$ lo deve essere (per lo meno per T_A abbastanza vicino a $0K$, dato che $S(A)$ deve tendere ad S_0), dato che per $T \rightarrow 0$ l'integrando diverge per qualunque valore di $C_R > 0$, ne consegue che anche $C_R \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$, in modo che l'integrale risulti finito.

Il fatto che i calori specifici tendano a zero al tendere a zero della temperatura è stato sperimentalmente verificato senza alcuna eccezione.

2) Il coefficiente di espansione termica tende a zero per $T \rightarrow 0$.

Ricordiamo che (cfr. 6.38)

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (13.4)$$

e che (cfr. 6.25)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (13.5)$$

Inoltre, per definizione, il coefficiente di espansione α è definito da:

$$V\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

che con l'aiuto della 13.5 potremo scrivere:

$$V\alpha = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial}{\partial p} C_p \frac{dT}{T} \right)_T = - \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \frac{dT}{T}$$

avendo usato anche la 13.3, e dato che, per il terzo principio S_0 non può dipendere da p .

Tenuto conto della 13.4 la precedente espressione diventa:

$$V\alpha = \int_0^T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dT = \int_0^T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dT = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_{T=0}$$

ossia:

$$V\alpha = V\alpha - (V\alpha)_{T=0}$$

da cui si vede subito che $\alpha \rightarrow P$ per $T \rightarrow 0$.

13.2 Irraggiungibilità dello zero assoluto.

Una delle più importanti conseguenze del terzo principio è che non è possibile raggiungere la temperatura dello zero assoluto. Mostriamo ciò dapprima in maniera intuitiva. Ci riferiamo, per ciò, alla fig.2 del cap.10 in cui si riportavano qualitativamente le curve dell'entropia in funzione della temperatura per una sostanza paramagnetica, sia ad $H = 0$ che ad $H = \text{cost} \neq 0$.

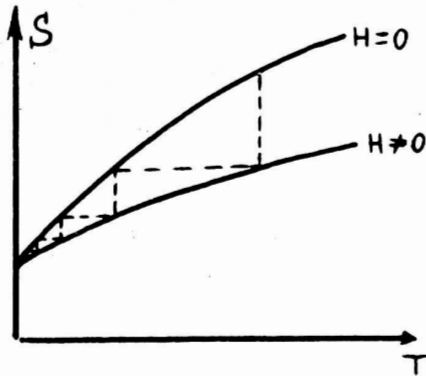


fig.1

Le differenze di entropia fra le due situazioni consentono, come illustrato al cap.10, di raffreddare un sistema mediante smagnetizzazione adiabatica reversibile. Ora il terzo principio ci consente di completare il grafico (v.fig.1), essenzialmente imponendo che le due curve devono coincidere per $T \rightarrow 0$. Si vede subito allora che, più la temperatura si abbassa, più il raffreddamento che si ottiene con successivi processi, diviene piccolo, o che al limite, la temperatura di 0 K non potrà mai essere raggiunta con un numero finito di processi.

Vediamo ora più in dettaglio la stessa cosa, quando si supponga di voler raffreddare il sistema mediante espansioni adiabatiche. Ricordando la 6.27(b), insieme con la 6.29, la seconda delle 6.38 e la 6.39, per una trasformazione reversibile si potrà scrivere

$$TdS = C_p dT - TV\alpha dp \quad (13.6)$$

Se allora la pressione viene fatta variare adiabaticamente ($dS = 0$), si avrà una variazione di temperatura legata alle variazioni di pressione dalla relazione

$$dT = \left(\frac{V\alpha}{C_p} \right) T dp \quad (13.7)$$

Ora sia α che C_p tendono a zero per $T \rightarrow 0$, ma si può dimostrare che il loro rapporto resta finito. Di conseguenza si vede dalla 13.6 che, per $T \rightarrow 0$, una variazione di pressione finisce col non comportare più alcuna variazione di temperatura (La situazione è analoga a quella descritta in fig.1, quando si legga p in luogo del campo magnetico H).

Ragionamenti dello stesso tipo possono essere ripetuti per qualunque tipo di processo usato per raffreddare un sistema.

13.3 Il terzo principio dal punto di vista della Termodinamica Statistica.

Il terzo principio della termodinamica, esaminato dal punto di vista microscopico, fornisce una immediata conferma della non validità della meccanica classica. Basti pensare, per ciò, come secondo la termodinamica statistica classica, il calore specifico di un sistema resta associato al numero dei gradi di libertà del sistema e non si annulla alla temperatura di zero gradi assenti (cfr. appendice al cap.11). Viceversa l'annullarsi dei calori specifici per $T \rightarrow 0 K$ è una delle più immediate conseguenze del 3° principio.

Se quindi si vuole ottenere una giustificazione microscopica del terzo principio, occorre riferirsi necessariamente alla meccanica statistica quantistica. Noi non possiamo qui entrare nel dettaglio di tali questioni.

Da un punto di vista puramente intuitivo possiamo accennare al fatto che, dal punto di vista quantistico, l'insieme degli stati possibili per un sistema è un insieme generalmente DISCRETO, anziché continuo come in meccanica classica. L'estensione in fase microcanonica $\Omega(E)$ corrisponde allora al numero di stati aventi energia E . Allo zero assoluto il sistema si trova allo stato di energia più bassa (stato fondamentale) e tale stato è generalmente unico. Allora $\Omega(E) = 1$ ed $S = k_B \log \Omega(E) = 0$. L'unicità dello stato fondamentale può essere intuitivamente vista, in questo contesto, riflettendo che allo zero assoluto ciascuna particella si trova nel suo stato di energia più bassa, e lo stesso accade per l'intero sistema: in questo stato termodinamico si ha allora che ad uno stato macroscopico corrisponde *un unico* stato microscopico: in parole ancor più povere, affinché un valore medio valga zero, l'unica possibilità è che ogni addendo (definito positivo) valga zero, a non vi sono altre possibili combinazioni di valori.

13.4 Indipendenza del secondo e terzo principio.

Ricordando l'espressione del rendimento di un ciclo di Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (13.8)$$

dove T_1 e $T_2 < T_1$ sono le temperature assolute fra le quali lavora il ciclo, e ricordando che il secondo principio implica che deve essere sempre $\eta < 1$, se ne potrebbe arguire l'impossibilità di ottenere una sorgente termica $T_2 \rightarrow K$ (irraggiungibilità dello zero assoluto) e quindi il terzo principio.

In realtà questo tipo di ragionamento non è corretto. Infatti esso implica la possibilità di eseguire un ciclo di Carnot fra una generica temperatura T e la temperatura di $0 K$, qualora questa fosse stata ottenuta. Ma per il terzo principio, lungo la trasformazione isoterma a $0 K$ non si dovrebbe avere variazione di entropia: l'isoterma sarebbe anche isoentropica e cioè, in questo caso adiabatica. Per ciò stesso il ciclo di Carnot diverrebbe inattuabile.

Una ulteriore considerazione che può essere fatta è la seguente. Si è visto come la variazione di entropia relativa alla trasformazione irreversibile consistente nel porre in contatto due corpi (di eguale capacità termica C) la cui temperatura iniziale sia rispettivamente $T + \Delta T$ e $T - \Delta T$ (e quella finale, comune, T), per ΔT abbastanza piccolo può essere posta sotto la forma (cfr. cap.5, par.5):

$$\Delta S \simeq \frac{C(\Delta T)^2}{T^2} \quad (13.9)$$

Si è rimarcato in quella occasione come S fosse un infinitesimo del *secondo ordine* rispetto a T , e come ciò consentisse di usare, in maniera logicamente autoconsistente, il concetto limite di trasformazione reversibile.

Ora, se $T \rightarrow 0 K$ questo discorso non vale più, e con esso cade la possibilità di usare il ciclo di Carnot come argomento valido per la deduzione di risultati termodinamici. In altre parole, alla temperatura $T \rightarrow 0 K$, poiché i calori specifici tendono a zero, qualunque dissipazione anche infinitesima di energia comporta una variazione inizialmente infinita di temperatura, e con ciò stesso lo stato di $T = 0 K$ verrebbe istantaneamente abbandonato dal sistema.

BIBLIOGRAFIA AL CAP. 13

1. G. Bruat - Termodinamique, op.cit.
2. L. Tisza - Generalized Thermodynamics, op.cit.
3. A.B. Pippard - Thermodynamics, op.cit.
4. K.Huang - Statistical Mechanics - op. cit.