



Istituto Nazionale di Fisica Nucleare
SEZIONE DI LECCE

Note di Termodinamica

Giampaolo Co'

Dipartimento di Matematica e Fisica, "Ennio De Giorgi"
Università del Salento
e
INFN, Sezione di Lecce

Premessa

Da studente, ho sempre considerato la Termodinamica una teoria rozza, poco precisa, soprattutto se confrontata con l'eleganza delle teorie che descrivono i fenomeni meccanici ed elettromagnetici. Apparentemente non sono il solo a pensarla così:

“Quando ero al liceo, la Termodinamica e la Chimica Fisica che mi venivano propinate non erano molto diverse dalle formule magiche: contrariamente alla Matematica, che potevi costruirtela da zero e se prima non dimostravi una qualsiasi asserzione allora tale asserzione non aveva senso, la Termodinamica scendeva direttamente dal cielo, sotto forma di equazioni da adorare ma non necessariamente da comprendere.” [Mal21], Pag. 58.

Ho cominciato a capire qualche cosa di Termodinamica solo dopo aver affrontato la Meccanica Statistica. Oggi, dopo aver lavorato per anni nell'ambito della Teoria Quantistica dei Sistemi a Molticorpi, comincio ad apprezzarne il valore e le qualità, e a comprenderne i limiti.

La mia attuale visione della Termodinamica, mi fa pensare che il modo tradizionale di presentarla, modalità che segue lo sviluppo storico, non le renda giustizia. L'approccio tradizionale parte definendo le variabili macroscopiche che caratterizzano i sistemi termodinamici: temperatura, pressione, volume, densità. Successivamente si giustificano le relazioni tra queste variabili su una base empirica dovuta alle osservazioni. Queste relazioni sono i cosiddetti Principi della Termodinamica. Soltanto alla fine della presentazione si accenna alla relazione che le variabili termodinamiche hanno con la descrizione microscopica della struttura della materia.

In queste note ribalto l'ordine della presentazione. Parto dalla descrizione microscopica dei sistemi termodinamici basata sulla teoria molecolare della materia. Definisco l'entropia considerando il numero dei possibili stati accessibili per un dato valore dell'energia del sistema. Successivamente, imponendo un criterio per ottenere l'equilibrio termodinamico, definisco la temperatura. Questo è sufficiente per formulare i Principi della Termodinamica, che sono conseguenza delle definizioni di entropia e temperatura formulate precedentemente, e del conteggio statistico degli stati accessibili al sistema termodinamico. Lo sviluppo successivo, che riproduce i risultati canonici, è sempre guidato dall'interpretazione microscopica dei fenomeni presentati.

Il lettore giudicherà se l'obiettivo di rivalutare quella che ho sempre considerato la Cenerentola delle teorie fisiche sia riuscito. Mi auguro, comunque, che la comprensione della teoria sia migliorata, o, almeno, che non sia peggiorata.

Giampaolo Co'
Settembre 2023

Indice

1	Struttura della materia	3
1.1	Un po' di storia	3
1.2	Il limite termodinamico	4
2	Descrizione microscopica delle variabili termodinamiche	7
2.1	Il sistema modello	7
2.2	Contatto termico	9
2.3	Equilibrio termico	13
2.4	L'incremento dell'entropia	14
2.5	Termodinamica	15
2.6	Appendice: il calcolo di $w(N, s)$ con l'approssimazione di Stirling	16
3	Termodinamica dei gas	19
3.1	Distribuzione di Boltzmann	19
3.2	Caratteristiche del gas ideale	20
3.3	Distribuzione delle velocità	20
3.4	Pressione	23
3.5	Equazione di stato dei gas	24
	3.5.1 Gas ideali	24
	3.5.2 Gas reali	25
3.6	Equipartizione dell'energia	25
	3.6.1 Casi particolari	27
	3.6.2 Le approssimazioni fatte	28
3.7	Appendice: gli integrali gaussiani	28
4	Principio zero della Termodinamica	31
4.1	Introduzione	31
4.2	Scale termometriche	32
4.3	Espansione termica	34
4.4	Calore	37
4.5	Trasporto di calore	40
	4.5.1 Conduzione	40
	4.5.2 Convezione	42
	4.5.3 Irraggiamento	43
4.6	Trasformazioni	45
4.7	Transizioni di fase	46

5	Primo Principio Termodinamica	49
5.1	Introduzione	49
5.2	Calore, lavoro ed energia interna	50
5.3	Espansione libera	52
5.4	Capacità termiche	53
5.5	Diagrammi di stato	53
5.5.1	Trasformazioni quasi-statiche per un gas ideale	55
6	Secondo Principio della Termodinamica	59
6.1	Calore, lavoro ed entropia	59
6.2	Ciclo di Carnot	60
6.2.1	Temperatura assoluta	60
6.2.2	Entropia macroscopica	62
6.2.3	Entropia di alcuni sistemi termodinamici	64
6.3	Irreversibilità	65
6.3.1	Efficienza delle macchine termiche ideali	65
6.3.2	Efficienza delle macchine termiche reali	66
6.4	Entropia e irreversibilità	66
6.5	Macchine termiche che lavorano al contrario	68
6.5.1	Il frigorifero	68
6.5.2	La pompa di calore	69
6.6	Entropia ed energia utilizzabile	69
6.7	Appendice: funzione universale della temperatura	69
7	Terzo Principio della Termodinamica	73
7.1	Diversi postulati del Terzo Principio	73
7.2	Conseguenze del Terzo Principio della Termodinamica	74
	Bibliografia	77

Capitolo 1

Struttura della materia

1.1 Un po' di storia

Le prime discussioni a noi note se la materia sia un sistema continuo, oppure sia composta da particelle discrete, sono quelle fatte dai filosofi greci dell'antichità. Seguendo le idee di Anassagora (500-428 a.c.) ed Empedocle (484-424 a.c.), Leucippo (~ 450 a.c.) e il suo discepolo Democrito (460-370 a.c.) argomentarono che l'universo fosse composto da spazio vuoto e da particelle indivisibili (*atomi*) che differiscono gli uni dagli altri in forma, dimensioni, massa, posizione. L'ipotesi atomica fu contrastata da Aristotele (384-322 a.c.) che sostenne fortemente la concezione di continuità della materia.

La questione fu riaperta in tempi moderni dalle evidenze sperimentali sui gas osservate da R. Boyle nel 1662, e dalla loro interpretazione in termini di modello cinematico da parte di D. Bernoulli nel 1738. La teoria cinetica dei gas fu sviluppata nel diciannovesimo secolo da R. Clausius, J. C. Maxwell, L. Boltzmann. Questa teoria spiegava le proprietà fisiche dei gas con le seguenti ipotesi.

1. Un gas è composto da un grande numero di particelle chiamate *molecole* che hanno collisioni elastiche tra loro e con le pareti del contenitore.
2. Le molecole di una sostanza sono tutte identiche e sono molto più piccole delle distanze che le separano.
3. La temperatura del gas è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole.

In parallelo allo sviluppo della teoria cinetica dei gas, furono analizzate le evidenze empiriche legate alla combinazione chimica degli elementi, e anche queste furono spiegate usando l'ipotesi atomistica della materia. Nel 1801, J. L. Proust formulò la legge delle proporzioni definite che afferma che quando gli elementi chimici si combinano per formare un composto, la proporzione del peso di ogni elemento è sempre la stessa. Questa legge fu seguita nel 1807 da quella delle proporzioni multiple di J. Dalton. Secondo questa legge, quando due elementi si combinano per formare diversi composti, allora, per un peso fissato di uno degli elementi, i pesi degli altri elementi stanno in un rapporto tra piccoli numeri interi. Queste leggi furono spiegate nel 1808 da Dalton che fece l'ipotesi che gli elementi fossero composti da atomi discreti. Gli atomi di ogni elemento hanno delle caratteristiche che li distinguono da quelli degli altri elementi, e sono identici tra di loro. I composti sono formati da atomi che si combinano con rapporti semplici di numeri interi.

Sempre nel 1808, J. L. Gay-Lussac scoprì che quando due gas si combinano per formarne un terzo, il rapporto tra i volumi è quello di due interi. Questo risultato fu spiegato da A. Avogadro nel 1811. Avogadro fu il primo a fare una distinzione chiara tra atomi, le particelle discrete degli elementi, e molecole, che sono particelle discrete composte dall'unione di due e più atomi legati tra loro. Avogadro

riuscì a dimostrare che la legge di Gay-Lussac è soddisfatta se volumi uguali di gas differenti, alla stessa pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole.

In realtà la spiegazione atomica della chimica non fu pienamente accettata fino alla fine del diciannovesimo secolo, principalmente perché i chimici tendevano ad ignorare la teoria cinetica e il suo potere esplicativo. In aggiunta alle proprietà dei gas, la teoria cinetica riusciva a spiegare altri fenomeni, ad esempio il movimento casuale di piccole particelle in sospensione in un fluido. Questo movimento, scoperto da R. Brown nel 1827, è dovuto alla collisione delle particelle in sospensione con le molecole del fluido in agitazione termica, come dimostrato da A. Einstein nel 1905.

Dalle leggi della chimica è possibile ottenere dei pesi relativi degli atomi. Originalmente, Dalton propose una scala in cui si dava peso 1 all'atomo di idrogeno. Questa scala non considera l'energia di legame dei nuclei e quindi per gli atomi pesanti produce numeri lontani dal numero di protoni e neutroni che compongono il nucleo. Oggi l'unità di massa atomica, **amu** (*atomic mass unit*) è definita come la dodicesima parte del nucleo di carbonio 12 (^{12}C).

Una **mole** è definita come la quantità di una sostanza che pesa n grammi dove n è il peso atomico, o molecolare della sostanza. Il **numero di Avogadro** N_A è il numero di atomi (o molecole) contenuto in una mole di una sostanza. Ci sono diverse metodologie sperimentali per misurare questo numero. Il valore attualmente più accreditato è

$$N_A = 6.022\,14 \times 10^{23} \text{mole}^{-1} . \quad (1.1)$$

1.2 Il limite termodinamico

Immaginiamo un contenitore di volume \mathcal{V} in cui si trova un gas alla temperatura T . Nella descrizione atomistica di questo sistema le molecole si muovono e urtano le pareti del contenitore. In ogni urto le molecole scambiano un'ammontare di quantità di moto Δp ortogonale alla parete stessa. Il modulo della parte della forza ortogonale alla parete esercitata da una singola molecola in un urto che dura il tempo Δt è

$$f = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{m\Delta v}{\Delta t} ,$$

dove m è la massa della molecola e v la sua velocità. La forza totale esercitata da tutte le molecole nel tempo Δt è data dalla somma delle forze che ogni singola molecola trasferisce alla parete negli urti effettuati nel tempo Δt . A parità di densità del gas, numero di molecole per unità di volume, e di temperatura, che indica che il valore medio di v rimane costante, la forza totale aumenta se aumenta la superficie della parete e diminuisce nel caso contrario.

Consideriamo adesso la pressione, definita come il rapporto tra la componente normale della forza che agisce su una superficie e l'area della superficie stessa:

$$\mathcal{P} = \frac{\text{forza}}{\text{area}} . \quad (1.2)$$

È evidente che, a parità di condizioni globali, ad esempio temperatura e densità costanti, questo rapporto rimane invariato se cambia l'area, poiché anche la forza cambia consequenzialmente. Si identificano quindi due tipi di quantità che definiscono il sistema fisico.

- **Quantità estensive** i cui valori cambiano quando le dimensioni del sistema sono modificate. Sono quantità additive, se hanno un valore in una certa parte del sistema e un altro valore in un'altra parte il valore totale è la somma dei due valori. Quantità di questo tipo sono, ad esempio, il volume \mathcal{V} , l'energia totale E , il numero di particelle N , la massa totale del sistema M .
- **Quantità intensive** i cui valori sono indipendenti dalle dimensioni del sistema. Si tratta di proprietà locali del sistema. Il loro valore puntuale in un punto del sistema si ottiene calcolando il loro

valore medio in un piccolo volume attorno al punto e facendo tendere a zero il valore del volume. Quantità di questo tipo sono, ad esempio, la temperatura T , la pressione \mathcal{P} , e la densità ρ sia di materia (massa per unità di volume) o di numero (numero di molecole per unità di volume).

La termodinamica utilizza entrambi i tipi di quantità. Si parla di **limite termodinamico** quando si fanno tendere all'infinito le quantità estensive. In questo caso, l'interesse è focalizzato sul comportamento delle quantità intensive.

Capitolo 2

Descrizione microscopica delle variabili termodinamiche

2.1 Il sistema modello

Il sistema che considererò è costituito da un grande numero di particelle, confrontabile con quello di Avogadro. In questo sistema modello, ognuna di queste particelle può acquisire solo due valori di energia. Per semplicità di discussione indicherò con frecce all'insù o all'ingiù i due stati energetici di ogni particella

$$\begin{array}{ll} \uparrow & \text{con energia } +\epsilon_m \\ \downarrow & \text{con energia } -\epsilon_m . \end{array}$$

Ad esempio, una particella di questo tipo potrebbe essere un magnete microscopico quantizzato, che ha la possibilità di essere allineato o antiallineato ad un campo magnetico esterno. Le due posizioni del magnete corrispondono a due diversi valori dell'energia. Per semplicità chiamerò *spin* sù e giù le due posizioni del magnete.

Chiamo N il numero di particelle (magneti) che compongono il sistema, e per semplicità nella discussione faccio l'ipotesi che N sia pari. Se le disposizioni dello spin delle varie particelle sono selezionate in modo casuale, il loro numero è dato da

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3) \cdots (\uparrow_N + \downarrow_N) ,$$

e quindi è 2^N . Chiamo **configurazione** una specifica sequenza in cui la direzione dello spin di ogni particella è specificato. Ipotesizzo che ogni configurazione sia equiprobabile, quindi la probabilità di trovare una particolare configurazione è $1/(2^N)$.

L'energia totale del sistema è legata solo alla differenza tra il numero delle particelle con spin all'insù, e quelle con spin all'ingiù, non alla specifica configurazione considerata. In altre parole, l'energia del sistema è indipendente da quali siano le particelle con spin all'insù e all'ingiù, ma solo dalla loro differenza.

Per convenienza, definisco, il valore zero dell'energia quello dello stato in cui metà delle particelle ha spin all'insù, e l'altra metà ha spin all'ingiù. Chiamo s il numero di particelle con spin all'insù che eccede $N/2$. Il numero delle particelle con energia $+\epsilon_m$ è

$$N_{\uparrow} \equiv \frac{1}{2}N + s ,$$

e quelle con energia $-\epsilon_m$ è

$$N_{\downarrow} \equiv \frac{1}{2}N - s .$$

Definisco l'eccesso di spin come

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s ,$$

unica quantità statistica da cui dipende l'energia del sistema, che, data la scelta dello zero, è $E = 2s \epsilon_m$.

Nel caso di 4 particelle, le configurazioni accessibili distinte da energie diverse sono

$$(\uparrow + \downarrow)^4 = \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow + 4 \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow + 6 \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow + 4 \uparrow\downarrow\downarrow\downarrow + \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow ,$$

dove ogni termine della somma precedente ha energia diversa rispetto agli altri. C'è uno stato con energia $4\epsilon_m$, ci sono quattro stati con energia $2\epsilon_m$, sei stati con energia zero, quattro stati con energia $-2\epsilon_m$, e uno stato con energia $-4\epsilon_m$.

In generale, per un numero di N particelle le configurazioni possibili sono espresse dallo sviluppo binomiale

$$\begin{aligned} (\uparrow + \downarrow)^N &= \uparrow^N + N \uparrow^{N-1} \downarrow + \frac{1}{2} N(N-1) \uparrow^{N-2} \downarrow^2 + \dots \\ &= \sum_{t=0}^N \frac{N!}{(N-t)!t!} \uparrow^{N-t} \downarrow^t . \end{aligned}$$

Cambiando gli estremi della somma posso riscrivere l'espressione precedente come

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-N/2}^{N/2} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+s)!(\frac{1}{2}N-s)!} \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s} . \quad (2.1)$$

Il coefficiente di questa somma è il numero di stati in cui il numero di particelle con spin all'insù è N_{\uparrow} e quelle con spin all'ingiù è N_{\downarrow} . Ognuno di questi stati ha la stessa energia.

Definisco la **funzione di molteplicità** come

$$w(N, s) \equiv \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+s)!(\frac{1}{2}N-s)!} = \frac{N!}{(N_{\uparrow})!(N_{\downarrow})!} , \quad (2.2)$$

la cui normalizzazione è, ovviamente,

$$\sum_{s=-N/2}^{N/2} w(N, s) = 2^N . \quad (2.3)$$

Dal punto di vista numerico, il calcolo $N!$ per grandi valori di N è problematico. Per questo motivo è prassi comune usare l'approssimazione di Stirling. Nell'appendice, Sez. 2.6, mostro come, utilizzando questa approssimazione, si ottiene la seguente espressione della funzione di molteplicità

$$w(N, s) \simeq w(N, 0) \exp(-2s^2/N) , \quad (2.4)$$

con

$$w(N, 0) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N)!(\frac{1}{2}N)!} \simeq \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{\frac{1}{2}} 2^N . \quad (2.5)$$

Nella Tabella 2.1 presento il confronto tra i valori di $w(N, 0)$ calcolati esattamente con quelli ottenuti con l'approssimazione (2.5) per alcuni valori di N fino ad un massimo di 100. L'ultima colonna è il rapporto

$$\Delta = \frac{|\text{esatto} - \text{approssimato}|}{\text{esatto} + \text{approssimato}} .$$

N	esatto	approssimato	Δ
10	2.5200E+02	2.5837E+02	1.2479E-02
20	1.8476E+05	1.8708E+05	6.2473E-03
30	1.5512E+08	1.5642E+08	4.1659E-03
40	1.3785E+11	1.3871E+11	3.1247E-03
50	1.2641E+14	1.2704E+14	2.4998E-03
60	1.1826E+17	1.1876E+17	2.0832E-03
70	1.1219E+20	1.1259E+20	1.7856E-03
80	1.0751E+23	1.0784E+23	1.5625E-03
90	1.0383E+26	1.0412E+26	1.3889E-03
100	1.0089E+29	1.0114E+29	1.2500E-03

Tabella 2.1: Confronto numerico dell'approssimazione (2.5).

Si nota che l'accuratezza dell'approssimazione migliora aumentando il valore di N , qui limitato a 100 per il limite della precisione numerica nel calcolo di $N!$. Bisogna considerare che i valori di N che formano i sistemi che vogliamo descrivere sono dell'ordine di $10^{22}, 10^{23}$.

Nella Figura 2.1 mostro l'andamento di $w(N, s)$, Eq. (2.4), in funzione di s per quattro diversi valori di N . In questa figura confronto anche i risultati ottenuti usando l'espressione esatta di $w(N, 0)$, linee continue, con quella approssimata, linee tratteggiate. Si vede come l'approssimazione diventi sempre più valida con l'aumentare del valore di N .

Per grandi valori di N , dell'ordine del numero di Avogadro, diventa numericamente accettabile sostituire la somma dell'equazione (2.3) con un integrale, e poiché

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2) = \sqrt{\pi} ,$$

l'espressione è normalizzata a 2^N . Per poter confrontare i risultati ottenuti con diversi valori di N , tutte le curve mostrate in Figura 2.1 sono state divise per 2^N , quindi sono tutte normalizzate all'unità.

Mi interessa far notare come l'ampiezza della curva, che è una gaussiana, si riduca aumentando il valore di N . Il valore di w si riduce di un fattore $1/e$ quando

$$s^2 = \frac{1}{2}N \iff \frac{s}{N} = \left(\frac{1}{2N} \right)^{1/2}$$

La quantità $(1/(2N))^{1/2}$ indica quanto sia stretta la gaussiana. L'ampiezza della distribuzione diminuisce aumentando il numero di particelle. Per $N = 10^{22}$ si ha un valore di circa 10^{-11} .

2.2 Contatto termico

Utilizzerò il modello presentato precedentemente per costruire due sistemi che messi in contatto termico raggiungono l'equilibrio termodinamico.

Le ipotesi che userò per la descrizione di questo processo sono le seguenti.

- Definisco **chiuso** un sistema con energia costante, con un numero di particelle, definito, e costante, e con volume costante. Tutti i valori dei parametri esterni che potrebbero modificare il sistema, ad esempio la pressione esercitata da un pistone, sono costanti.

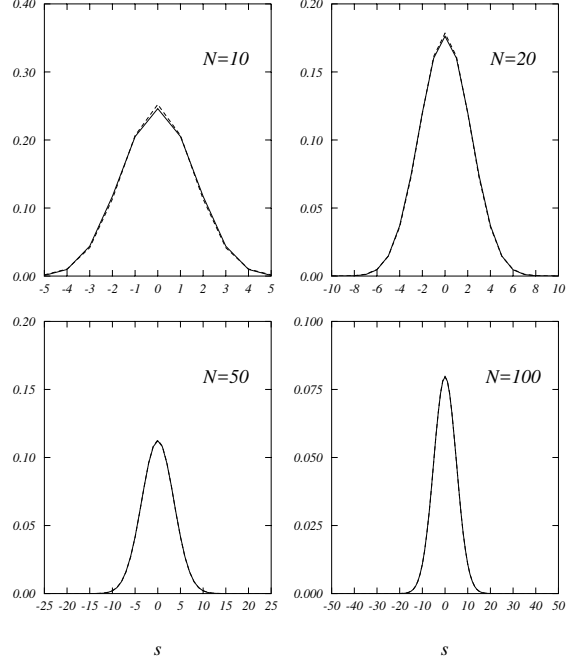


Figura 2.1: Distribuzioni $w(N, s)$ ottenute con l'equazione (2.4) per diversi valori di N . Le righe continue mostrano il risultato ottenuto usando l'espressione esatta di $w(N, 0)$, mentre le linee tratteggiate l'espressione approssimata. Tutte le curve sono normalizzate ad 1.

- Uno stato, che corrisponde a quella che ho chiamato configurazione, è accessibile se le sue proprietà sono compatibili con le specifiche fisiche del sistema. Questa ipotesi vuol dire che le tradizionali leggi di conservazione delle quantità fisiche, ad esempio l'energia, la quantità di moto, il momento angolare e, nel nostro caso, anche il numero di particelle, sono rispettate da tutti gli stati accessibili dal sistema.
- Un sistema chiuso ha uguale probabilità di trovarsi in uno qualunque dei possibili stati accessibili. In altre parole, tutti gli stati accessibili sono ugualmente probabili.
- La dinamica interna del sistema è tale che lo stato, accessibile, in cui si trova il sistema cambi in continuazione.
- Dato un tempo sufficientemente lungo, il sistema esplorerà tutti gli stati accessibili occupando la stessa quantità di tempo in ognuno di loro (Questa viene chiamata *ipotesi ergodica*). Qui con “tempo lungo” mi riferisco a tempi molto maggiori rispetto ai tempi di interazione molecolare che modificano la configurazione del sistema.

Considero due sistemi chiusi \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 ognuno caratterizzato dal numero delle particelle che lo compone, N_1 e N_2 rispettivamente, e dalle energie U_1 e U_2 . Tradizionalmente, in termodinamica, si usa il simbolo

U per identificare l'energia interna del sistema. I due sistemi vengono messi in contatto, questo vuol dire che energia e particelle fluiscono da un sistema all'altro, e formano un nuovo sistema chiuso $\mathcal{A}(N, U)$, con $N = N_1 + N_2$ e $U = U_1 + U_2$.

Faccio l'ipotesi che i sistemi \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 siano i sistemi modello che ho descritto nel paragrafo precedente. Inoltre, ipotizzo che in entrambi i sistemi le energie dei due stati accessibili ad ogni particella, caratterizzati da \uparrow e \downarrow , siano uguali, in modulo. Quindi, per ogni sistema, il valore dell'energia è dato dall'eccesso di spin $2s_1$ e $2s_2$, rispettivamente per \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 .

Ipotizzo, inoltre, che quando i due sistemi entrano in contatto termico tra loro ci sia una piccola interazione tra le particelle che permetta di scambiare le direzioni dello spin delle particelle di un sistema rispetto all'altro. Questo fatto simula gli urti elastici tra le molecole di un gas. L'energia di ogni singola molecola può essere modificata, ma l'energia cinetica totale rimane invariata. Dopo il contatto termico, il valore dell'energia totale del sistema unificato

$$U = U_1 + U_2 = 2(s_1 + s_2)\epsilon_m ,$$

rimane costante. Nell'evoluzione successiva, $s = s_1 + s_2$ rimane costante nel tempo anche se, singolarmente, s_1 e s_2 continuano a variare a causa della piccola interazione che scambia la direzione degli spin dei due sistemi in equilibrio termico.

La funzione di molteplicità al momento del contatto è

$$w(N_1, s_1) w(N_2, s_2) = w(N_1, s_1) w(N_2, s - s_1) ,$$

dove

$$w(N, s) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + s)!(\frac{1}{2}N - s)!} .$$

Se ad un certo istante solo una particella di \mathcal{A}_1 con spin \uparrow scambia la direzione del proprio spin con una particella di \mathcal{A}_2 , la funzione di molteplicità diventa

$$w_1(N_1, s_1 + 1) w_2(N_2, s - s_1 - 1) .$$

La funzione di molteplicità del sistema \mathcal{A} è data dalla somma di tutte le possibili configurazioni ottenibili scambiandosi le direzioni dello spin, e mantenendo costanti i valori dell'energia ed il numero totale di particelle,

$$w(N, s) = \sum_{s_1 = -\frac{1}{2}N_1}^{\frac{1}{2}N_1} w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s - s_1) \quad (2.6)$$

dove ho considerato $N_1 < N_2$. Ho chiamato **configurazione** il prodotto di w_2 con w_1 per un valore fissato di s_1 . Ricordo che il valore totale dell'energia è fissato dal valore di s .

C'è un valore di s_1 , che chiamerò s_1^m per il quale $w_1 w_2$ ha un massimo. Chiamo configurazione più probabile quella corrispondente a questo massimo. Se il numero di particelle del sistema è grande, dell'ordine del numero di Avogadro, il valore della configurazione più probabile è molto più grande di quello delle altre. La configurazione più probabile appare come un picco particolarmente stretto ed alto nella distribuzione delle configurazioni contenute nella somma (2.6) in funzione di s_1 . Il fatto che un termine della somma sia estremamente maggiore di tutti gli altri spinge ad utilizzare l'approssimazione in cui la configurazione più probabile sostituisce tutta la somma

$$w(N, s) \simeq w_1(N_1, s_1^m) w_2(N_2, s - s_1^m) .$$

Per poter stimare la validità di questa approssimazione dal punto di vista quantitativo, uso il sistema modello presentato nel paragrafo precedente e l'espressione (2.4) per descrivere w_1 e w_2 . In questo caso

ottengo

$$\begin{aligned}
& w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s - s_1) \\
&= w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp \left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2s_2^2}{N_2} \right) \\
&= w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp \left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2} \right) .
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Il valore di s_1 in cui questa funzione ha un massimo può essere calcolato cercando il punto di massimo del logaritmo della funzione.

$$\ln [w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s - s_1)] = \ln [w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0)] - \frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s - s_1)^2}{N_2} , \tag{2.8}$$

quindi, il valore di s_1 che cerchiamo deve soddisfare la condizione

$$\frac{\partial}{\partial s_1} \{ \ln [w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s - s_1)] \} = -\frac{4s_1}{N_1} + \frac{4(s - s_1)}{N_2} = 0 . \tag{2.9}$$

Lo zero della derivata prima si ha per $s_1 = s_1^m$ con

$$\frac{s_1^m}{N_1} = \frac{s - s_1^m}{N_2} = \frac{s_2^m}{N_2} = \frac{s}{N} . \tag{2.10}$$

Si può verificare che il valore di $w_1 w_2$ per il quale $s_1 = s_1^m$ come indicato sopra è un massimo calcolando la derivata seconda.

Questo significa che, nel sistema modello che stiamo studiando, nella somma (2.6), che esprime la funzione di molteplicità del sistema totale, il termine maggiore è dato da

$$(w_1 w_2)_{\max} = w_1(N_1, s_1^m) w_2(N_2, s - s_1^m) = w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp \left(-\frac{2s^2}{N} \right) . \tag{2.11}$$

Considero un numero di particelle che compongono i sistemi \mathcal{A}_1 e \mathcal{A}_2 dell'ordine di 10^{22} . Questo è anche l'ordine di grandezza del numero dei valori che s_1 può assumere, quindi il numero dei termini dell'espressione (2.6).

Per comprendere quanto sia stretta l'ampiezza della funzione di molteplicità $w(N, s)$ attorno al massimo, considero uno spostamento dal punto s_1^m di una frazione δ . Uso l'equazione (2.7) per calcolare la configurazione con $s_1 = s_1^m + \delta$ e $s_2 = s_2^m - \delta$:

$$\begin{aligned}
& w_1(N_1, s_1) w_2(N_2, s_2) = w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp \left(-\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2s_2^2}{N_2} \right) \\
&= w_1(N_1, 0) w_2(N_2, 0) \exp \left(-\frac{2}{N_1} [(s_1^m)^2 + 2s_1^m \delta + \delta^2] - \frac{2}{N_2} [(s_2^m)^2 - 2s_2^m \delta + \delta^2] \right) \\
&= w_1(N_1, 0) \exp \left(-\frac{2(s_1^m)^2}{N_1} \right) w_2(N_2, 0) \exp \left(-\frac{2(s_2^m)^2}{N_2} \right) \exp \left(-\frac{2}{N_1} [2s_1^m \delta + \delta^2] - \frac{2}{N_2} [-2s_2^m \delta + \delta^2] \right) \\
&= (w_1 w_2)_{\max} \exp \left(-\frac{2}{N_1} [2s_1^m \delta + \delta^2] - \frac{2}{N_2} [-2s_2^m \delta + \delta^2] \right) \\
&= (w_1 w_2)_{\max} \exp \left(-\frac{2\delta^2}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_2} \right) ,
\end{aligned}$$

dove ho considerato la definizione (2.7) di $(w_1 w_2)_{\max}$, e, nell'ultimo passaggio, la relazione (2.10) tra s_1^m e s_2^m .

Considero $\delta = 10^{12}$. Questo è un valore molto piccolo, $\delta/N \sim 10^{-10}$ volte più piccolo del dominio dei valori accessibili a s_1 .

Con questi numeri $2\delta^2/N = 200$, quindi il valore di $(w_1 w_2)_{\max}$, considerando $N_1 \simeq N_2$, si riduce di $e^{-400} \sim 10^{-174}$ rispetto al massimo. Questo significa che il picco della configurazione di massima probabilità è estremamente stretto e che il massimo è enormemente grande rispetto agli altri valori di $w_1 w_2$.

La probabilità di trovare il sistema con una deviazione maggiore di $\delta = 10^{12}$ rispetto al punto di massimo s_1^m si ottiene integrando la coda della distribuzione $w_1 w_2$ da $s_1 = \delta$ a $s_1 = N_1/2$, e moltiplicando per 2, vista la simmetria della funzione.

Per il valore indicato abbiamo che questa probabilità è dell'ordine di 10^{-152} . Dal punto di vista statistico il sistema deve evolvere in 10^{152} configurazioni per poterne trovare almeno una che si discosti da quella della posizione s_1^m di un valore maggiore di $\delta/N = 10^{-10}$. Se la dinamica del sistema è tale da fargli cambiare configurazione ogni 10^{-12} secondi, ci vorranno, mediamente, 10^{140} secondi perchè il sistema si possa trovare in una configurazione differente da quella massima, di equilibrio. Questo tempo è da confrontare con l'attuale età dell'universo di 10^{18} secondi.

2.3 Equilibrio termico

Le considerazioni fatte per il sistema modello possono essere generalizzate. Nella discussione precedente ho usato l'eccesso di spin s , numero quantizzato, per definire l'energia del sistema. D'ora in poi userò direttamente l'energia U .

La molteplicità di un sistema chiuso prodotto dal contatto termico di due sistemi è data da

$$w(N, U) = \sum_{U_1} w_1(N_1, U_1) w_2(N_2, U_2 = U - U_1) ,$$

dove rimangono costanti l'energia totale $U = U_1 + U_2$ ed il numero di particelle $N = N_1 + N_2$.

La configurazione di massima probabilità domina le proprietà del sistema. Le piccole variazioni attorno a questa configurazione possono essere descritte come

$$dw(N, U)_{\max} = \left(\frac{\partial w_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} w_2 dU_1 + w_1 \left(\frac{\partial w_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_2 ,$$

dove i sottoindici N_1 , e per conseguenza $N_2 = N - N_1$ rimangono costanti. Abbiamo visto precedentemente nel sistema modello come queste variazioni siano estremamente piccole. La configurazione di **equilibrio termico** è definita quando queste variazioni sono nulle, cioè $dw(N, U)_{\max} = 0$. Divido l'espressione precedente per $w_1 w_2$ e uso la relazione $dU_2 = -dU_1$ dovuta alla conservazione dell'energia e ottengo

$$\frac{1}{w_1} \left(\frac{\partial w_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{w_2} \left(\frac{\partial w_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} ,$$

risultato che può essere espresso come

$$\left(\frac{\partial \ln w_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln w_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} .$$

Definisco l'**entropia** come

$$\sigma \equiv \ln w(N, U) , \quad (2.12)$$

quindi la condizione di equilibrio termico può essere espressa come

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} . \quad (2.13)$$

L'uguaglianza (2.13) che mette in relazione due quantità in equilibrio termico, spinge a definire la **temperatura** τ come

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right) . \quad (2.14)$$

Nelle definizioni (2.12) e (2.14) l'entropia è un numero puro e la temperatura ha le dimensioni di un'energia. Queste non sono le quantità comunemente utilizzate in termodinamica. Quella che in termodinamica è operativamente definita temperatura assoluta T è legata alla temperatura fondamentale τ dalla costante di Boltzmann k_B

$$\tau = k_B T \quad ; \quad k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} ,$$

e quindi l'entropia termodinamica S è definita dalla relazione

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \quad ; \quad S = k_B \sigma , \quad (2.15)$$

e ha le dimensioni di un'energia sulla temperatura. Chiamerò le quantità definite dalle (2.12) e (2.14) **entropia e temperatura microscopiche**.

2.4 L'incremento dell'entropia

Stimiamo la variazione del valore dell'entropia, $\Delta\sigma$, quando un certo ammontare di energia ΔU passa dal sistema 1 al sistema 2.

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} (-\Delta U) + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} (\Delta U) \\ &= \left(-\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \Delta U . \end{aligned}$$

Il segno di $\Delta\sigma$ è positivo quando $\tau_1 > \tau_2$, cioè quando il flusso di energia scorre dal sistema con temperatura maggiore a quello con temperatura minore.

In generale, l'entropia globale aumenta quando due sistemi sono portati in equilibrio termico. Per rendersi conto di questo basta considerare che nell'espressione

$$w(N, U) = \sum_{U_1} w_1(N_1, U_1) w_2(N_2, U - U_1) ,$$

c'è anche la configurazione iniziale che i due sistemi avevano prima di entrare in contatto termico tra loro

$$w_1(N_1, U_1^0) w_2(N_2, U - U_1^0) ,$$

dove ho indicato con U_1^0 e $U - U_1^0$ le energie iniziali dei due sistemi. Dato che tutti i termini della somma sono positivi, è evidente che

$$w(N, U) \geq w_1(N_1, U_1^0) w_2(N_2, U - U_1^0) .$$

Il sistema, dopo il contatto termico, dato che tutti gli stati finali sono accessibili con la stessa probabilità, evolve nella configurazione di probabilità massima, quindi

$$\sigma_{\text{finale}} \simeq \ln(w_1 w_2)_{\text{max}} \geq \sigma_{\text{iniziale}} = \ln(w_1 w_2)_0 \quad (2.16)$$

che indica la legge di aumento dell'entropia di un sistema chiuso.

Il processo che conduce all'equilibrio termico non è istantaneo ma richiede del tempo nel quale il sistema si trova in configurazioni intermedie tra quella iniziale e quella di equilibrio, con valori intermedi dell'entropia che, in questo senso, può essere considerata come funzione del tempo.

2.5 Termodinamica

La grande costruzione della termodinamica classica è fatta senza considerare la struttura microscopica dei sistemi termodinamici. La termodinamica classica ignora la meccanica statistica, e richiede l'introduzione di quattro principi, che però sono ben compresi, e giustificati, dalla descrizione statistica del comportamento microscopico delle particelle che compongono il sistema. Qui di seguito, enuncerò i principi termodinamici, che nei testi in inglese sono chiamati *leggi*, e poi presenterò la loro interpretazione statistica.

- **Principio zero**

Due sistemi sono in equilibrio termico se, e solo se, sono uguali le loro temperature. Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono in equilibrio termico tra loro.

Questa non è altro che una delle conseguenze della condizione di equilibrio (2.13) espressa in termini di definizione di entropia e temperatura

$$\left(\frac{\partial \ln w_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln w_3}{\partial U_3} \right)_{N_3} = \left(\frac{\partial \ln w_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}, \quad (2.17)$$

che implica $\tau_1 = \tau_3 = \tau_2$.

- **Primo principio**

Il calore è una forma di energia.

Nella visione microscopica della termodinamica il calore è un'entità superflua poiché tutti i fenomeni sono descritti in termini di energia del sistema. Questo principio non fa altro che asserire la conservazione dell'energia totale in un processo termodinamico.

- **Secondo principio**

È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo ad un altro avente temperatura più elevata. (Clausius)

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del calore prelevato da un'unica sorgente. (Kelvin-Planck)

Le due formulazioni sono conseguenze della legge dell'aumento dell'entropia (2.16). In maniera meno rigida il Secondo Principio può essere formulato affermando che: se un sistema chiuso è in una configurazione di non equilibrio, la conseguenza più probabile è che l'entropia del sistema continui a crescere monotonicamente in istanti successivi di tempo fino a portare il sistema all'equilibrio, situazione in cui il valore dell'entropia raggiunge il suo massimo.

- **Terzo principio**

Vicino allo zero assoluto, tutte le reazioni in un sistema in equilibrio interno avvengono senza scambio di entropia (Nerst).

L'entropia di tutti i sistemi in equilibrio interno è la stessa allo zero assoluto, e può quindi essere considerata nulla (Plank).

Il contributo all'entropia di un sistema da ogni aspetto del sistema che è in equilibrio termodinamico tende a zero quando la temperatura tende a zero (Simon).

Queste affermazioni sono conseguenza della definizione statistica di entropia, ipotizzando che lo stato fondamentale del sistema abbia una molteplicità definita. Se la molteplicità del sistema nello stato fondamentale è $w(0)$, il corrispondente valore dell'entropia è $\sigma(0) = \ln w(0)$ per $\tau \rightarrow 0$.

2.6 Appendice: il calcolo di $w(N, s)$ con l'approssimazione di Stirling

Ricavo le espressioni (2.4) e (2.5) usando l'approssimazione di Stirling per grandi numeri [Sem18]

$$\ln N! \simeq \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N \quad .$$

Considero l'espressione di $w(N, s)$

$$\ln(w) = \ln(N!) - \ln[(N/2 + s)!] - \ln[(N/2 - s)!] \quad .$$

Usando la formula di Stirling per il primo termine ottengo

$$\ln N! \simeq \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \ln N - \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s\right) \quad .$$

Aggiungendo e togliendo $1/2 \ln N$, posso riscrivere l'espressione precedente come

$$\ln N! \simeq \frac{1}{2} \ln\left(\frac{2\pi}{N}\right) + \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2} + \frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \ln N - \left(\frac{N}{2} + s + \frac{N}{2} - s\right) \quad .$$

Per gli altri due termini ottengo

$$\ln\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)!\right] = \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2}\right) \ln\left(\frac{N}{2} + s\right) - \left(\frac{N}{2} + s\right) \quad ,$$

e

$$\ln\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)!\right] = \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(\frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \ln\left(\frac{N}{2} - s\right) - \left(\frac{N}{2} - s\right) \quad .$$

Usando le tre espressioni ricavate sopra, ottengo per w

$$\ln(w) \simeq \frac{1}{2} \ln[1/(2\pi N)] - \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2}\right) \ln\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)/N\right] - \left(\frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) \ln\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)/N\right] \quad .$$

Riscrivo gli ultimi due logaritmi

$$\ln\left[\left(\frac{N}{2} + s\right)/N\right] = \ln\left[\frac{1}{2}(1 + 2s/N)\right] = -\ln 2 + \ln(1 + 2s/N) \simeq -\ln 2 + (2s/N) - (2s^2/N^2) + \dots \quad ,$$

e

$$\ln\left[\left(\frac{N}{2} - s\right)/N\right] \simeq -\ln 2 - (2s/N) - (2s^2/N^2) + \dots \quad ,$$

dove ho usato l'approssimazione

$$\ln(1 + x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots \quad ,$$

valida per $x \ll 1$.

Riarrangiando i vari termini ottengo

$$\begin{aligned} \ln(w) \simeq \frac{1}{2} \ln[1/(2\pi N)] & - \left(\frac{N}{2} + s + \frac{1}{2}\right) [-\ln 2 + (2s/N) - (2s^2/N^2)] \\ & - \left(\frac{N}{2} - s + \frac{1}{2}\right) [-\ln 2 - (2s/N) - (2s^2/N^2)] \quad , \end{aligned}$$

e quindi

$$\begin{aligned} \ln(w) & \simeq \frac{1}{2} \ln[1/(2\pi N)] - N \left[-\ln 2 - \frac{2s^2}{N^2}\right] - 2s \frac{2s}{N} - \left(-\ln 2 - \frac{2s^2}{N^2}\right) \\ & = \frac{1}{2} \ln[1/(2\pi N)] + (N + 1) \ln 2 + N \frac{2s^2}{N^2} - \frac{4s^2}{N} - \frac{2s^2}{N^2} \quad , \end{aligned}$$

Trascurando l'ultimo termine $\sim s^2/N^2$

$$\ln(w) \simeq \frac{1}{2} \ln[2/(\pi N)] + N \ln 2 - 2s^2/N \quad .$$

Nota bibliografica

Questo capitolo riprende il testo di Ref. [Co18]. Gli argomenti presentati sono ben descritti nei Cap. 1 e 2 di [Kit80].

Capitolo 3

Termodinamica dei gas

3.1 Distribuzione di Boltzmann

Consideriamo due sistemi che possano scambiare energia. Un sistema, che chiamiamo **serbatoio termico**, o più semplicemente serbatoio, è molto più grande dell'altro che sarà semplicemente il **sistema**.

Il serbatoio termico, o riserva di calore, o, anche, sorgente di calore, è un concetto che verrà spesso usato anche in seguito. È quindi necessario fare qualche precisazione sulle proprietà di questo sistema. Il serbatoio termico alla temperatura T è un corpo che si trova uniformemente alla temperatura T . Questo significa che tutte le parti in cui si può separare il corpo, purché sufficientemente grandi da contenere un numero significativo di molecole da poter ricavare dei valori medi, hanno la stessa temperatura. Il serbatoio termico può scambiare calore con il sistema, ma non lavoro. Le proprietà fisiche del serbatoio, dimensioni, massa, capacità termica, sono tali che lo scambio di calore con il sistema provoca modifiche irrilevanti alla temperatura del serbatoio stesso.

Chiamiamo u l'energia del sistema, e $U - u$ quella del serbatoio, in modo che l'energia totale di sistema più serbatoio sia U . Mettiamo in contatto il sistema ed il serbatoio in modo che raggiungano l'equilibrio termico. La probabilità che il sistema abbia energia u è data dal numero di microstati accessibili al serbatoio, $w(U - u)$, per il numero di microstati accessibili al sistema, $w(u)$. Poiché il sistema è molto più piccolo del serbatoio abbiamo che $u \ll U$, quindi $w(u) \ll w(U - u)$. Per semplificare i calcoli ipotizziamo che $w(u) \simeq 1$, quindi la probabilità che il sistema abbia energia u può essere espressa da

$$P(u) \propto w(U - u) \times 1 \quad . \quad (3.1)$$

Dato che abbiamo espresso la temperatura in termini di logaritmi di w , e che $u \ll U$, è una buona approssimazione troncare ai primi termini lo sviluppo in serie di Taylor del $\ln w(U - u)$ attorno a $u = 0$

$$\ln w(U - u) = \ln w(U) - \left[\frac{d}{dU} \ln w(U) \right] u + \dots = \ln w(U) - \frac{u}{k_B T} + \dots \quad , \quad (3.2)$$

dove ho usato la definizione di temperatura termodinamica T del capitolo precedente, Eq. (2.15), per indicare la temperatura del serbatoio. Trascurando i termini superiori al primo termine in T abbiamo che

$$w(U - u) = w(U) e^{-u/k_B T} \quad , \quad (3.3)$$

quindi

$$P(u, T) \propto e^{-u/k_B T} . \quad (3.4)$$

Normalizzando ad 1 si ha che la probabilità che il sistema abbia energia u_r può essere espressa come

$$P(u_r, T) = \frac{e^{-u_r/k_B T}}{\sum_i e^{-u_i/k_B T}} \equiv \frac{e^{-u_r/k_B T}}{Z} , \quad (3.5)$$

dove Z è chiamata **funzione di partizione**.

Per semplificare la scrittura nelle espressioni seguenti userò la definizione comunemente utilizzata in Meccanica Statistica:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} . \quad (3.6)$$

3.2 Caratteristiche del gas ideale

In questo capitolo considererò un sistema modello che chiamo **gas ideale** e di cui elenco qui sotto le caratteristiche salienti. In certe condizioni fisiche, le ipotesi fatte per definire il gas ideale hanno un alto livello di plausibilità, quindi il comportamento del gas ideale simula molto bene quello di un gas reale.

Proprietà del gas ideale

1. Il gas ideale è formato da un gran numero di particelle identiche, le molecole, che, rispetto al sistema di riferimento del laboratorio, si muovono continuamente. Il moto delle molecole è descritto dalle equazioni della meccanica classica non-relativistica. Questo significa che le energie in gioco sono molto più piccole di mc^2 , dove m è la massa della molecola e c la velocità della luce. Ovviamente, il sistema di riferimento inerziale è quello del laboratorio.
2. Le dimensioni delle molecole sono molto più piccole delle distanze intermolecolari. In altre parole, la somma dei volumi occupati dalle molecole è molto più piccola del volume del sistema. Le molecole possono essere considerate prive di volume.
3. Le molecole sono considerate prive di struttura interna e per questo motivo tutti gli urti sono elastici, sia quelli tra le molecole sia quelli delle molecole con le pareti del sistema. Viene scambiata solo energia cinetica tra una molecola e l'altra ma l'energia cinetica totale è conservata. Questo implica che le energie in gioco siano molto più piccole del primo stato eccitato della molecola.
4. Non ci sono forze di interazione tra le molecole se non quelle legate agli urti. La sola energia interna del sistema è dovuta al moto delle molecole.
5. La massa delle pareti è molto maggiore di quella della singola molecola, per questo motivo, nell'urto elastico è considerata infinita.

3.3 Distribuzione delle velocità

Applichiamo il risultato della distribuzione di Boltzmann (3.5) al calcolo della distribuzione delle velocità di un gas ideale monoatomico. In questo caso, ogni molecola possiede solo energia cinetica e quindi l'energia del sistema è

$$u = \sum_i \epsilon_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2 , \quad (3.7)$$

dove m_i è la massa della molecola e $v_i = |\mathbf{v}_i|$ il modulo della sua velocità. Poichè gli urti sono elastici, ogni molecola scambia energia cinetica con le altre molecole, ma l'energia totale u del sistema rimane costante. Questo permette di considerare ogni molecola come fosse il sistema definito nella Sezione 3.1 e l'insieme delle altre molecole come il serbatoio di calore.

Nell'equazione (3.5) il contributo totale delle varie molecole è dato da

$$P(u, T) = \frac{1}{Z} e^{-\beta u} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \sum_i \epsilon_i} = \frac{1}{Z} \prod_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

possiamo quindi considerare ogni termine di questo prodotto come la probabilità di trovare una molecola con energia ϵ_i .

Definiamo la **funzione di distribuzione di velocità** riferita ad una precisa direzione nello spazio, ad esempio quella dell'asse x , come $g(v_x)dv_x$. Questa è la frazione di molecole del serbatoio con velocità compresa tra v_x e $v_x + dv_x$. Considerando una definizione frequentista della probabilità, si può affermare che $g(v_x)dv_x$ è la densità di probabilità di trovare una molecola con velocità compresa tra v_x e $v_x + dv_x$.

Poichè ad ogni velocità è associato un valore dell'energia cinetica, la sola presente nel sistema che stiamo studiando, possiamo identificare $g(v_x)$ con il valore della distribuzione di Boltzmann (3.5) associato all'energia $mv_x^2/2$

$$g(v_x) \propto e^{-\beta mv_x^2/2} . \quad (3.8)$$

La distribuzione è di tipo gaussiano in funzione di v_x . La sua normalizzazione

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1 , \quad (3.9)$$

richiede l'uso degli integrali gaussiani presentati nell'Appendice 3.7. Il risultato è

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta mv_x^2/2} dv_x = \sqrt{\frac{\pi}{\beta m/2}} , \quad (3.10)$$

quindi

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-\beta mv_x^2/2} . \quad (3.11)$$

Con questo risultato, e usando gli integrali gaussiani dell'Appendice 3.7 possiamo calcolare i valori medi delle seguenti quantità

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = 0 , \quad (3.12)$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \frac{1}{\beta m} . \quad (3.13)$$

Ipotizzando che il sistema sia omogeneo, cioè che non ci sia alcuna direzione privilegiata nello spazio, si può utilizzare lo stesso risultato anche per le direzioni y e z , e quindi la frazione di molecole con velocità compresa tra (v_x, v_y, v_z) e $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ è data da

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x g(v_y)dv_y g(v_z)dv_z &= \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta mv_x^2/2} dv_x e^{-\beta mv_y^2/2} dv_y e^{-\beta mv_z^2/2} dv_z \\ &= \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2} dv_x dv_y dv_z . \end{aligned} \quad (3.14)$$

Questa è la probabilità che una molecola abbia velocità compresa tra \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, in questa espressione si considera anche la direzione della velocità. Noi siamo interessati a calcolare la probabilità che il modulo

della velocità della molecola sia compreso tra v e dv , indipendentemente dalla sua direzione. Questo si ottiene integrando la (3.14) su tutte le possibili direzioni. Il calcolo si semplifica passando dalle coordinate cartesiane alle polari sferiche

$$\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m}{2}v^2} d\phi \sin\theta d\theta v^2 dv, \quad (3.15)$$

e integrando su θ e ϕ otteniamo

$$f(v) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m}{2}v^2} v^2 dv = 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} v^2 e^{-\beta m v^2/2}. \quad (3.16)$$

Questa espressione è nota come la **distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann** e il suo andamento è presentato nella figura 3.1. Nella figura è indicato anche il valore della velocità media

$$v_{\text{avg}} \equiv \langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi m \beta}}. \quad (3.17)$$

La velocità quadratica media si ottiene calcolando $\langle v^2 \rangle$ e considerando il valore positivo della radice quadrata

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3}{m\beta} \equiv \frac{3k_B T}{m} \quad (3.18)$$

quindi

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (3.19)$$

Il risultato della (3.18) può essere ottenuto anche usando l'espressione (3.13)

$$\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} + \frac{k_B T}{m} + \frac{k_B T}{m}$$

Il valore della velocità per cui la distribuzione di Maxwell-Boltzmann ha il suo massimo può essere calcolato considerando la derivata della funzione

$$\left(\frac{df(v)}{dv}\right)_{v=v_{\text{max}}} = 0$$

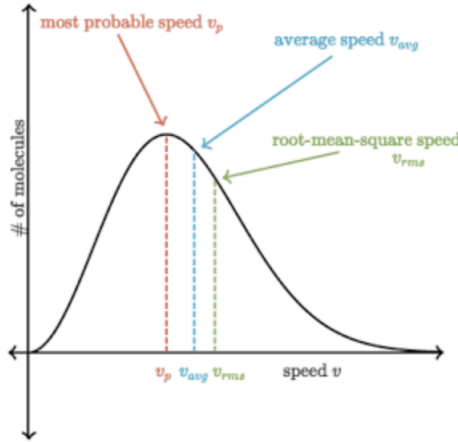


Figura 3.1: Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann

Dalla (3.16) abbiamo che

$$\frac{df(v)}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta m}{2}\right)^{3/2} \left[2v e^{-\beta m v^2/2} - \frac{1}{2} m \beta e^{-\beta m v^2/2} 2v v^2 \right]$$

Questa espressione è nulla quando

$$1 - \frac{1}{2} m \beta v_{\text{max}}^2 = 0 \implies v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann non è simmetrica attorno al massimo e ha un lunga coda per alte velocità, per questo motivo $v_{\text{max}} < v_{\text{ave}} < v_{\text{rms}}$.

Il risultato (3.18) permette di stimare il valore medio dell'energia cinetica di un gas

$$\langle \mathcal{T} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.20)$$

Questo risultato lega una proprietà macroscopica del gas, la temperatura, ad una microscopica, l'energia cinetica media delle molecole.

3.4 Pressione

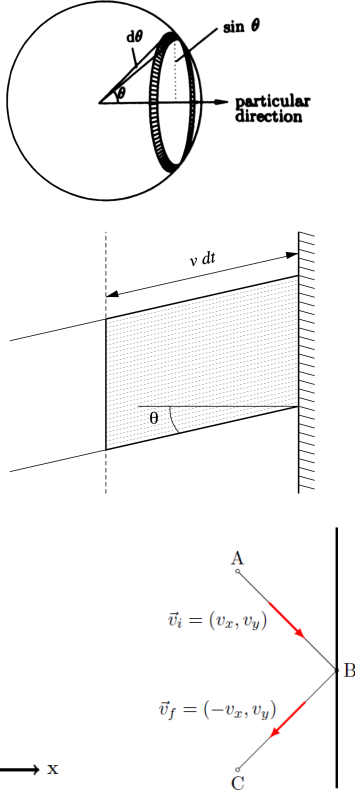


Figura 3.2:

che viaggiano con velocità v e angolo θ rispetto alla normale alla superficie riescano a raggiungerla senza urtare con altre molecole. Le molecole con queste caratteristiche che riescono a raggiungere la superficie sono quelle contenute nel volume

$$\mathcal{V} = \mathcal{A} v \cos \theta dt ,$$

quindi il numero totale delle molecole che colpiscono la superficie di area \mathcal{A} con le caratteristiche definite precedentemente è dato dal prodotto di questo volume per la (3.21)

$$N^{\text{tot}}(v, \theta, T) dt = \mathcal{A} v \cos \theta dt \rho f(v, T) dv \frac{1}{2} \sin \theta d\theta .$$

Ogni molecola di massa m che colpisce la parete con un angolo θ scambia una quantità di moto

$$\Delta p = mv_x - m(-v_x) = 2mv_x = 2mv \cos \theta .$$

La forza prodotta da tutti gli urti nel tempo dt può essere calcolata moltiplicando Δp per $N^{\text{tot}}(v, \theta, T) dt$ e integrando su tutti i possibili valori di v e tutte le direzioni θ . La pressione è ottenuta dividendo questa

Una delle variabili fondamentali per lo studio dei gas, e dei fluidi in generale, è la pressione. Nella sezione precedente abbiamo ottenuto la distribuzione di Maxwell-Boltzmann $f(v, T)$ che indica la probabilità di trovare una molecola avente un valore del modulo della velocità compreso tra v e $v + dv$ per un certo valore della temperatura T . Fissiamo una direzione nello spazio. Il numero di molecole che rispetto a questa direzione si trovano nelle direzioni comprese tra θ e $\theta + d\theta$ occuperanno l'angolo solido definito dalla corona circolare indicata dalla figura ?? la cui superficie è data da

$$dA = (2\pi r \sin \theta) r \sin(d\theta) \simeq 2\pi r^2 \sin \theta d\theta ,$$

dove ho indicato con r il raggio della sfera su cui si disegna la corona sferica. L'angolo solido sotteso è ottenuto dividendo dA per la superficie della sfera

$$d\Omega = \frac{dA}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta .$$

Chiamo ρ il numero di molecole per unità di volume, densità di numero. Il numero di molecole, per unità di volume, con velocità compresa tra v e $v + dv$ e che hanno una direzione compresa tra θ e $\theta + d\theta$ può essere espresso come

$$\mathcal{N} \equiv \rho f(v, T) dv \frac{1}{2} \sin \theta d\theta , \quad (3.21)$$

qui ho inserito esplicitamente la dipendenza dalla temperatura T nella f definita in Eq. (3.16).

Consideriamo la direzione scelta come normale all'area \mathcal{A} che è una superficie del recipiente contenente il gas, e un intervallo di tempo dt sufficientemente breve in modo che le molecole

quantità per dt e per l'area \mathcal{A} . Quindi la pressione è ottenuta calcolando

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(T) &= \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta \, 2mv \cos \theta \, v \cos \theta \rho f(v, T) \frac{1}{2} \sin \theta \\ &= \rho m \int_0^\infty dv v^2 f(v, T) \int_0^{\pi/2} d\theta \cos^2 \theta \sin \theta \, .\end{aligned}$$

Dato che

$$\int_0^{\pi/2} d\theta \cos^2 \theta \sin \theta = - \int_1^0 \cos^2 \theta d(\cos \theta) = \frac{1}{3} \, ,$$

otteniamo

$$\mathcal{P}(T) = \frac{1}{3} \rho m \langle v^2 \rangle \, . \quad (3.22)$$

Analogamente alla (3.20), anche questa equazione lega una proprietà macroscopica del gas, la pressione, con una microscopica, la velocità quadratica media delle molecole.

3.5 Equazione di stato dei gas

3.5.1 Gas ideali

Se moltiplichiamo l'espressione (3.22) a sinistra e a destra per il volume \mathcal{V} del contenitore e usiamo l'espressione (3.18) per eliminare la dipendenza dall'energia cinetica media delle molecole del gas, otteniamo una relazione tra proprietà macroscopiche

$$\mathcal{P}\mathcal{V} = \mathcal{V} \frac{1}{3} \rho m \langle v^2 \rangle = N k_B T \, , \quad (3.23)$$

che è l'equazione di stato dei gas ideali. Ho indicato con N il numero totale di molecole del sistema. Questa equazione è molto spesso espressa usando il numero di moli n e la costante dei gas R che è il prodotto del numero di Avogadro N_A per la costante di Boltzmann k_B

$$\mathcal{P}\mathcal{V} = n N_A k_B T = n R T \, . \quad (3.24)$$

Il valore numerico della costante dei gas è $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$.

Nella terminologia comunemente usata, una funzione che mette in relazione i parametri macroscopici, ad esempio $\mathcal{F}(\rho, \mathcal{P}, \mathcal{V}, T) = 0$, viene definita **equazione di stato**, per questo motivo le (3.23) e (3.24) sono dette equazioni di stato dei gas ideali.

L'equazione di stato dei gas ideali esprime un fatto importante: la pressione di un gas ideale non dipende dalla massa delle molecole. Per valori fissati della densità di numero ρ e della temperatura T , la pressione è la stessa per molecole più o meno massive. A parità di velocità quest'ultime trasferiscono alle pareti più quantità di moto di quelle meno massive. Siccome la temperatura dipende dalla velocità quadratica media delle molecole per la loro massa, molecole più massive avranno velocità inferiori.

Se il recipiente contiene una miscela di gas in equilibrio termico, e questi gas sono composti da molecole differenti, la pressione totale è la somma delle pressioni di ogni singola componente

$$\mathcal{P} = \rho k_B T = k_B T \sum_i \rho_i = \sum_i \rho_i k_B T = \sum_i \mathcal{P}_i \, .$$

In letteratura questa relazione è conosciuta come **legge di Dalton**.

3.5.2 Gas reali

Nella sezione 3.2 ho elencato le caratteristiche che identificano un gas ideale. L'equazione di stato dei gas ideali diventa inadeguata per la descrizione di un gas reale quando le densità cominciano ad essere così elevate che le distanze intermolecolari sono confrontabili con le dimensioni delle molecole. In questa situazione, i punti 2. e 4. perdono validità, e il volume occupato dalle N molecole non è più trascurabile rispetto allo spazio libero in cui le molecole si possono muovere. La vicinanza tra le molecole è sufficientemente piccola da attivare interazioni di attrazione analoghe, ad esempio, a quelle tra dipoli elettrici. Una correzione all'equazione di stato dei gas ideali è fatta dall'**equazione di stato di van der Waals**

$$\left(\mathcal{P} + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad , \quad (3.25)$$

dove a e b sono parametri. La (3.25) è un'espressione fenomenologica, non microscopica, in cui la complicata fisica del sistema a molti corpi interagenti è incorporata nei due parametri a e b . Il termine di correzione aggiunto alla pressione simula l'effetto dell'interazione intermolecolare. In caso di interazione attrattiva, $a < 0$, la pressione diminuisce perché la molecola è attratta dalle altre e parte dell'energia cinetica deve essere spesa per liberarsi da questa attrazione. Il contrario per interazioni repulsive $a > 0$. Il termine b è sempre maggiore di zero e tiene conto che il volume a disposizione per il movimento è ridotto dal fatto che le molecole hanno un volume intrinseco. Nel limite per a e b tendenti a zero si ottiene l'espressione dell'equazione di stato dei gas ideali. I valori delle costanti a e b sono determinati sperimentalmente e dipendono dalla natura del gas studiato.

3.6 Equipartizione dell'energia

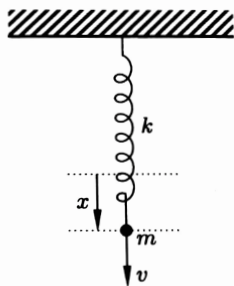


Figura 3.3:

Molto spesso incontriamo delle espressioni dell'energia che hanno una dipendenza quadratica da qualche variabile. Ad esempio, l'energia cinetica di una particella dipende quadraticamente dalla velocità della particella

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2}mv^2 \quad ,$$

dove m è la massa della particella.

Un altro esempio è quello mostrato in Fig. 3.3 dove una particella di massa m è appesa ad una molla con costante elastica k ed è soggetta alla forza peso. L'energia potenziale V di questa particella dovuta alla forza esercitata dalla molla è

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad , \quad (3.26)$$

dove x è la distanza dal punto di equilibrio. L'energia totale della particella è data dalla somma di energia cinetica e potenziale

$$\epsilon = \mathcal{T} + V = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad .$$

Durante il moto l'energia potenziale e cinetica si scambiano valori mantenendo comunque costante il valore della loro somma.

Generalizziamo, considerando un sistema in cui l'energia delle molecole dipenda solo da termini quadratici di qualche variabile, che chiamiamo x

$$\epsilon = \alpha x^2 \quad ,$$

dove α è una costante. Il sistema è in equilibrio termico con un serbatoio termico. Calcoliamo il valor medio dell'energia. La probabilità che il sistema abbia un particolare valore dell'energia αx^2 è data dalla distribuzione di Boltzmann (3.5) che è stata ottenuta senza fare alcuna ipotesi sulla espressione dell'energia, quindi

$$P(x) = \frac{e^{-\beta\alpha x^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\alpha x^2} dx} ,$$

da cui discende che il valor medio dell'energia di ogni particella è

$$\langle \epsilon \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon P(x) dx = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha x^2 e^{-\beta\alpha x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\alpha x^2} dx} . \quad (3.27)$$

Usando la simbologia adottata nell'Appendice 3.7 per definire gli integrali gaussiani, possiamo esprimere l'equazione di sopra come

$$\langle \epsilon \rangle = \alpha \frac{I_2(\beta\alpha)}{I_0(\beta\alpha)} = \alpha \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{(\beta\alpha)^3}} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}} \right)^{-1} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T . \quad (3.28)$$

Questo risultato generalizza quanto ottenuto nella (??) quando l'energia era solo l'energia cinetica. Quando l'energia della particella dipende quadraticamente da una variabile, l'energia media di ogni particella dipende soltanto dalla temperatura T e non dalle costanti che moltiplicano la variabile.

Il discorso può essere generalizzato considerando il caso in cui l'energia dipenda quadraticamente da più di una variabile

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n \alpha_i x_i^2$$

l'indice i identifica il tipo di variabile, ad esempio velocità, spostamento dalla posizione di equilibrio, o altro. Per rendere più chiaro il discorso, considero il caso più semplice in cui $n = 2$. Il valor medio dell'energia è espresso come

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \epsilon(x_1, x_2) P(x_1, x_2) \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 (\alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2) \exp[-\beta(\alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2)]}{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \exp[-\beta(\alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2)]} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \alpha_1 x_1^2 \exp(-\beta\alpha_1 x_1^2) \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \exp(-\beta\alpha_2 x_2^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \exp(-\beta\alpha_1 x_1^2) \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \exp(-\beta\alpha_2 x_2^2)} \\ &\quad + \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \exp(-\beta\alpha_1 x_1^2) \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \alpha_2 x_2^2 \exp(-\beta\alpha_2 x_2^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \exp(-\beta\alpha_1 x_1^2) \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \exp(-\beta\alpha_2 x_2^2)} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \alpha_1 x_1^2 \exp(-\beta\alpha_1 x_1^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \exp(-\beta\alpha_1 x_1^2)} + \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \alpha_2 x_2^2 \exp(-\beta\alpha_2 x_2^2)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \exp(-\beta\alpha_2 x_2^2)} \end{aligned}$$

I due integrali sono quelli dell'equazione (3.27) quindi

$$\langle \epsilon \rangle = 2 \frac{1}{2} k_B T .$$

Questo calcolo può essere esteso ad un numero s qualsiasi di dipendenze quadratiche, che nel gergo di chi lavora in questo settore sono chiamate **gradi di libertà**, e quindi

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_{i=1}^s \alpha_i x_i^2 = \sum_{i=1}^s \frac{1}{2} k_B T = s \frac{1}{2} k_B T . \quad (3.29)$$

Questo è il valor medio dell'energia di una molecola. Il valor medio dell'energia di tutto il sistema si ottiene sommando su tutte le $N = nN_A$ molecole (n è il numero di moli)

$$\langle E \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \epsilon \rangle_k = s \frac{1}{2} N k_B T = s \frac{1}{2} n R T \quad (3.30)$$

Teorema di equipartizione

Se l'energia di un sistema è la somma di s gradi di libertà quadratici, e il sistema è in equilibrio termodinamico con un serbatoio termico alla temperatura T , l'energia media del sistema è data dalla (3.30).

3.6.1 Casi particolari

Gas monoatomico

Questo è il caso in cui tutte le ipotesi fatte sul gas ideale sono soddisfatte quando le densità sono tali che le distanze medie tra le molecole sono molto più grandi delle dimensioni molecolari. I gas nobili, He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn, sono gas di questo tipo. Le molecole sono monoatomiche e la loro energia è dovuta solo al loro movimento

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 . \quad (3.31)$$

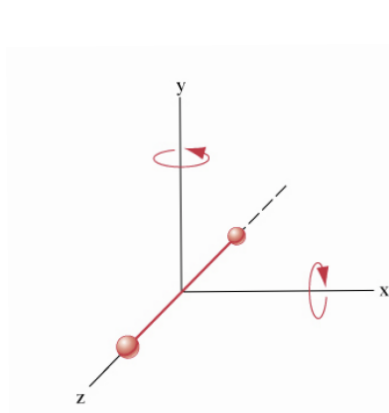
Questa espressione indica che ϵ ha 3 gradi di libertà, quindi

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T , \quad (3.32)$$

e coincide con il risultato della (3.20) perché in questo caso l'energia totale è dovuta solo all'energia cinetica delle molecole.

Gas e rotazioni

Consideriamo il caso in cui il gas sia formato da molecole biatomiche in cui le dimensioni degli atomi sono trascurabili rispetto alla distanza interatomica. Queste molecole possono essere ben descritte considerando come sbarre alle cui estremità sono attaccati dei pesi privi di dimensione.



Come schematizzato nella figura 3.4 definendo l'asse z come l'asse di simmetria, possiamo avere rotazioni indipendenti attorno agli altri due assi. Quindi, in aggiunta all'energia cinetica, ci sarà anche un termine dovuto alle rotazioni. Scegliendo come polo il punto centrale della sbarra (il punto di mezzo della distanza intermolecolare) possiamo scrivere il contributo rotazionale come

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{L_x^2}{2\mathcal{I}_x} + \frac{L_y^2}{2\mathcal{I}_y} , \quad (3.33)$$

dove L indica il momento angolare e \mathcal{I} il momento d'inerzia della molecola. Per la simmetria del problema $\mathcal{I}_x = \mathcal{I}_y$. L'energia della molecola è data da

$$\epsilon = \mathcal{T} + \epsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{L_x^2}{2\mathcal{I}_x} + \frac{L_y^2}{2\mathcal{I}_y} , \quad (3.34)$$

Figura 3.4:

quindi descritta da 5 gradi di libertà. Questo implica che

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{5}{2} k_B T . \quad (3.35)$$

Se la molecola è tale da non avere un asse di simmetria rotazionale, e questo può succedere per molecole formate da più di due atomi, si hanno rotazioni anche attorno all'asse z . All'espressione (3.33) si aggiunge un termine $L_z^2/2\mathcal{I}_z$. Quindi i gradi di libertà sono 6 con la dovuta conseguenza.

Moti vibrazionali in un gas biatomico

Consideriamo una molecola biatomica come quella di Fig. 3.4 in cui non sia più trascurabile l'interazione tra due atomi. Supponiamo che questa interazione sia ben descritta da un termine armonico, come fosse una molla di costante k . In questo caso ai 5 gradi di libertà se ne aggiungono altri due. Uno legato al movimento reciproco dei due atomi e l'altro al termine di energia potenziale della molla, analogo a quello di Eq. (3.26). Questo implica che ci sono 7 gradi di libertà quindi il valor medio dell'energia è

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{7}{2} k_B T . \quad (3.36)$$

3.6.2 Le approssimazioni fatte

- Nel ricavare l'espressione (3.30) del teorema di equipartizione, abbiamo fatto l'ipotesi che l'energia possa assumere qualsiasi valore continuo, e per questo abbiamo potuto integrare sulle variabili x_i da cui l'energia dipendeva quadraticamente. Questa ipotesi è valida in un contesto di fisica classica, ma non nell'ambito della meccanica quantistica in cui il sistema assume valori energetici discreti. Nei sistemi con un numero di particelle confrontabile con N_A i fenomeni quantistici diventano importanti solo a temperature vicine allo zero assoluto. Quindi, per quanto riguarda temperature tipiche della nostra esperienza quotidiana, i sistemi gassosi si comportano come sistemi classici.
- Nell'applicazione del teorema al caso del gas biatomico, abbiamo ipotizzato che l'interazione tra gli atomi che formano la molecola potesse essere ben descritta da un'espressione quadratica della loro distanza, come se fossero collegati da una molla. Questa approssimazione armonica del potenziale è ragionevole solo se le energie cinetiche degli atomi sono vicine al valore del minimo dell'energia potenziale. Per energie cinetiche molto più grandi, quindi temperature molto alte, l'approssimazione armonica non è più valida.

3.7 Appendice: gli integrali gaussiani

Gli integrali gaussiani appaiono frequentemente in meccanica statistica. Definisco il tipico integrale gaussiano come

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx . \quad (3.37)$$

Si ha che:

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{e} \quad I_1 = \frac{1}{2\alpha} . \quad (3.38)$$

Dimostrazione
Calcoliamo l'integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha(x^2+y^2)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha y^2} = \mathcal{I}^2 ,$$

usiamo coordinate polari sul piano

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy f(x, y) = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr r f(r, \theta) .$$

Nel nostro caso

$$\mathcal{I}^2 = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr r e^{-\alpha r^2} .$$

Facendo un cambio di variabile $\xi = \alpha r^2$, quindi $d\xi = 2\alpha r dr$, otteniamo

$$\mathcal{I}^2 = 2\pi \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} d\xi e^{-\xi} = \frac{\pi}{\alpha} ,$$

quindi

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} .$$

Poichè la funzione integranda è pari si ha che

$$I_0 = \frac{1}{2} \mathcal{I} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} .$$

Per quanto riguarda I_1 abbiamo che

$$\frac{d}{dx} e^{-\alpha x^2} = -2\alpha x e^{-\alpha x^2} \Rightarrow x e^{-\alpha x^2} = \frac{-1}{2\alpha} \frac{d}{dx} e^{-\alpha x^2} ,$$

quindi

$$I_1 = \int_0^{\infty} dx x e^{-\alpha x^2} = \int_0^{\infty} dx \frac{-1}{2\alpha} \frac{d}{dx} e^{-\alpha x^2} = \frac{-1}{2\alpha} \left[e^{-\alpha x^2} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{2\alpha} .$$

Dato che x non dipende da α è conveniente derivare gli I_n rispetto ad α . Per i valori pari di n abbiamo

$$I_2 = -\frac{d}{d\alpha} I_0 = -\frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} ,$$

e

$$I_4 = -\frac{d}{d\alpha} I_2 = -\frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}} ,$$

e così via. Per i valori dispari di n abbiamo

$$I_3 = -\frac{d}{d\alpha} I_1 = -\frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{2\alpha^2} ,$$

e

$$I_5 = -\frac{d}{d\alpha} I_3 = \frac{1}{\alpha^3} ,$$

e così via.

Nota bibliografica

Una descrizione più dettagliata degli argomenti di questo capitolo è fatta nei capitoli 4, 5, 6 e 19 di Ref. [Blu10].

Capitolo 4

Principio zero della Termodinamica

4.1 Introduzione

Nella sezione 2.5 abbiamo formulato il principio zero della termodinamica come:

“Due sistemi sono in equilibrio termico se, e solo se, sono uguali le loro temperature. Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono in equilibrio termico tra loro.”

Chiariamo con maggiore dettaglio i termini di queste affermazioni.

Quando ci si riferisce a sistemi termodinamici si considerano sistemi composti da un numero di particelle confrontabile con il numero di Avogadro N_A . Normalmente, si differenzia il sistema, oggetto di studio, con l'ambiente o, serbatoio termodinamico, con il quale il sistema è in contatto. L'ambiente è un sistema con caratteristiche fisiche estensive (vedi la Sez. 1.2) molto più grandi di quelle che caratterizzano il sistema studiato. Questo significa che scambi di energia o di particelle non modificano sensibilmente lo stato del serbatoio termodinamico (ambiente).

È tradizione definire i sistemi nella seguente maniera.

- *Aperti* se sono in grado di scambiare sia energia che materia con l'ambiente.
- *Chiusi* se si possono verificare scambi di energia, ma non di materia, con l'ambiente.
- *Isolati* se non si verificano scambi né d'energia, né di materia con l'ambiente.

Nel capitolo 2 abbiamo usato una definizione di equilibrio su base microscopica. A livello macroscopico è tradizione usare i seguenti concetti di equilibrio tra un sistema chiuso e l'ambiente.

- *Equilibrio meccanico.* Le forze che il sistema esercita sull'ambiente sono esattamente compensate da quelle che l'ambiente esercita sul sistema.
- *Equilibrio termico.* Tutte le parti del sistema sono alla stessa temperatura che è quella dell'ambiente.
- *Equilibrio chimico.* Non ci sono reazioni chimiche che alterano la struttura delle molecole che compongono il sistema.

Si parla di **Equilibrio termodinamico** quando tutti i tipi di equilibrio sopra menzionati sono soddisfatti. L'interpretazione microscopica fatta nel Cap. 2 indica che *ogni sistema, se lasciato isolato per un tempo sufficientemente lungo, raggiunge uno stato di equilibrio termodinamico.*

È importante analizzare i due punti essenziali di questa affermazione: *isolato* e *tempo sufficientemente lungo*. Con “*isolato*” si intende: *senza che nessuna azione esterna al sistema intervenga per modificarne lo stato*. Il sistema interagisce con l’ambiente, e considerando globalmente l’insieme “sistema più ambiente” si ha una situazione globale in cui si ottiene l’equilibrio termodinamico. Il “*tempo sufficientemente lungo*” è tale se, nella scala dei tempi dei fenomeni osservati, i parametri macroscopici che caratterizzano il sistema, ad esempio temperatura, pressione, volume, densità di materia, non cambiano.

Un esempio di quanto affermato che trovo illuminante è quello della tazzina di caffè. Il caffè che abbiamo appena rigirato per mescolare lo zucchero, per effetto delle forze viscosive, si ferma lentamente e raggiunge un’apparente stato di equilibrio. Lasciato nella tazzina, il caffè si raffredda raggiungendo un nuovo stato di equilibrio, nel quale la sua temperatura è uguale a quella dell’ambiente in cui si trova. Aspettando qualche giorno, l’acqua evapora lasciando il caffè in un nuovo stato di equilibrio costituito da una polvere solida finemente dispersa. Aspettando ancora molti anni la polvere di caffè sublimerà e si disperderà come gas.

Anche l’affermazione “*per un sistema in equilibrio termodinamico le variabili termodinamiche hanno lo stesso valore in tutti i punti del sistema*” necessita una precisazione. I *punti* di cui si parla in questa frase non sono i punti geometrici della descrizione microscopica dei due capitoli precedenti. Le variabili termodinamiche sono macroscopiche quindi i *punti* termodinamici sono da considerarsi dei volumi piccoli in confronto alle dimensioni del sistema ma abbastanza grandi da contenere un numero di molecole tale da poter effettuare delle medie legate a quantità intensive. Nello stato di equilibrio i valori di queste medie sono uguali da punto a punto, compatibilmente con le incertezze statistiche.

L’equilibrio meccanico è statico. Nel sistema di riferimento del centro di massa tutto rimane fermo poiché tutte le forze si compensano. Al contrario, l’equilibrio termodinamico è dinamico. Le molecole sono in agitazione termica, ma le variabili macroscopiche che caratterizzano il sistema non variano.

4.2 Scale termometriche

Nella Sez. 2.3 abbiamo dato una definizione microscopica (fondamentale) della temperatura τ , Eq. (2.14), che è legata alla temperatura assoluta dalla costante di Boltzmann $\tau = k_B T$. Per il principio zero della termodinamica, tutti i sistemi che si trovano in reciproco equilibrio termodinamico hanno la stessa temperatura. Questo principio può esser utilizzato per costruire una scala di temperature.

Si fanno misure di variabili termodinamiche legate alla temperatura in diverse situazioni su un sistema calibrato, il termometro, e si misura la temperatura del sistema da studiare mettendolo in equilibrio termodinamico con il termometro. Le caratteristiche del termometro devono essere tali da far essenzialmente rimanere invariate le proprietà termiche del sistema oggetto di studio.

Ad esempio si può utilizzare un sistema che contiene un gas ideale e sfruttare la relazione tra temperatura e pressione dell’equazione di stato dei gas ideali:

$$\mathcal{P}\mathcal{V} = nRT \quad .$$

Se il volume rimane costante, temperatura e pressione hanno una relazione lineare tra loro. Misurando la pressione si risale al valore della temperatura.

Il termometro a gas a volume costante è uno strumento paradigmatico per la Termodinamica perché sfrutta l’equazione di stato dei gas ideali. Il suo utilizzo per misure di temperature di uso quotidiano

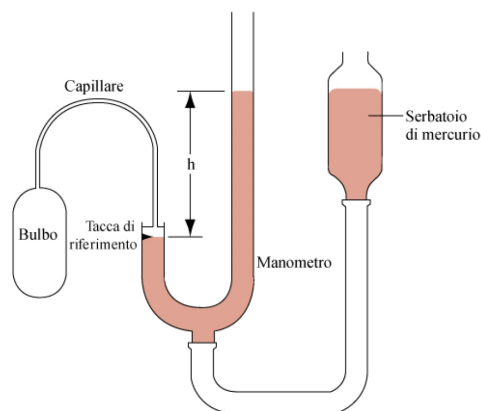


Figura 4.1: Schema di un termometro a gas a volume costante.

non è molto pratico, ma in laboratorio per misure di precisione è ancora utilizzato. Uno schema del termometro a gas è presentato nella Fig. 4.1. Il serbatoio di mercurio è collegato al manometro da un tubo flessibile che permette di far coincidere il livello del mercurio con quello della tacca di riferimento che definisce il volume in cui il gas è contenuto.

Il termometro viene tarato in modo da definire una temperatura T_0 e una pressione P_0 (normalmente quella atmosferica), che corrisponde ad un valore definito di $h = h_0$. Dopo la taratura il bulbo del termometro viene messo in contatto con il sistema di cui si vuole misurare la temperatura. Il cambio di temperatura del gas implica un cambio di pressione ed il livello di h sarà modificato in h_{new} . Utilizzando la legge dei gas ideali si ha che

$$\frac{P_{\text{new}}}{P_0} = \frac{h_{\text{new}}}{h_0} = \frac{T_{\text{new}}}{T_0} \implies T_{\text{new}} = \frac{h_{\text{new}}}{h_0} T_0 .$$

La precisione del termometro è tanto più alta quanto più le caratteristiche del gas utilizzato si avvicinano a quelle del gas ideale (vedi la sezione 3.2).

Quello descritto sopra è uno dei possibili metodi per costruire un termometro, in questo caso un termometro a gas. Altri tipi di termometro sfruttano fenomeni fisici che hanno differenti relazioni con la temperatura. Ad esempio l'espansione di un fluido, la dilatazione di un solido, la modifica del valore della resistenza in un circuito elettrico. L'idea è quella di operare in una situazione in cui la quantità misurata, X sia in una relazione lineare con la temperatura T

$$X = aT + b.$$

Due punti di calibrazione del termometro sono sufficienti per definire i valori delle costanti a e b . Per tradizione, la calibrazione dei termometri avviene considerando il punto di congelamento ed ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica.

Nella **Scala Centigrada o Celsius** si considera il valore della temperatura $T_C = 0^\circ \text{ C}$ nel punto di congelamento e $T_C = 100^\circ \text{ C}$ nel punto di ebollizione dell'acqua.

La **Scala Kelvin** o di temperatura assoluta, legata alla definizione microscopica di temperatura, è definita in modo che il valore del punto di congelamento dell'acqua sia $T = 273.15 \text{ K}$ e quello di ebollizione 373.15 K (da notare che NON si deve usare l'espressione "gradi Kelvin" ma solo "Kelvin"). Ritorrò

sul problema della definizione della scala assoluta di temperature nella Sezione 6.2. La relazione tra temperature espresse in gradi Celsius, T_C , e in Kelvin, T , è:

$$T_C = (T - 273.15)^\circ \text{C} . \quad (4.1)$$

Nei paesi anglosassoni è ancora molto usata la **Scala Fahrenheit**. In questa scala, il punto di congelamento dell'acqua è definito a $T_F = 32^\circ \text{F}$ e quello di ebollizione a $T_F = 212^\circ \text{F}$. La relazione tra temperatura in gradi Fahrenheit e in gradi centigradi è:

$$T_F = \left(32^\circ + \frac{9}{5} T_C \right) \text{F} . \quad (4.2)$$

Altre scale termometriche, ormai raramente usate, sono la **Scala Réaumur** che suddivide in 80 parti la differenza di temperatura tra i punti di congelamento ed ebollizione dell'acqua

$$T_r = \left(\frac{4}{5} T_C \right)^\circ \text{r} , \quad (4.3)$$

e anche una **Scala Rankine** i cui intervalli di temperatura coincidono con quelli della scala Fahrenheit, ma sposta il valore dello 0 in modo che coincida con quello della scala Kelvin. Quindi $T_R = 0^\circ \text{R} = 0 \text{K}$

$$T_R = (1.8 T_C + 491.67^\circ) \text{R} . \quad (4.4)$$

Dalle definizioni indicate sopra, la relazione tra differenze di temperatura nelle varie scale è:

$$\Delta T = 1\text{K} = 1^\circ \text{C} = 1.8^\circ \text{F} = \left(\frac{4}{5} \right)^\circ \text{r} = 1.8^\circ \text{R} . \quad (4.5)$$

4.3 Espansione termica

Una delle conseguenze fisiche dell'aumento della temperatura di un sistema è la sua espansione, e ovviamente il contrario con la diminuzione della temperatura. L'interpretazione microscopica della temperatura permette di comprendere il motivo di questo effetto osservato in tutti i sistemi termodinamici. La temperatura è legata all'energia cinetica media delle molecole che compongono il sistema. Un aumento della temperatura, e conseguentemente dell'energia cinetica media implica un aumento delle distanze medie tra le molecole e quindi, macroscopicamente, un aumento delle dimensioni del sistema. Tratterò separatamente i casi di sistemi gassosi, liquidi e solidi.

Sistemi gassosi

L'equazione di stato dei gas ideali indica che con l'aumento della temperatura, il prodotto di pressione e volume debba aumentare. Ovviamente, se la pressione rimane costante è il volume che cresce. Un esempio di questo fenomeno è offerto dalle stelle.

La descrizione della struttura di una stella stabile, si basa sull'idea che quest'ultima sia composta da materia allo stato gassoso, in un equilibrio idrostatico dinamico, in cui l'azione della pressione interna che porterebbe all'espansione del gas è compensata dalla forza attrattiva di gravitazione. La stabilità di una stella è descritta da equazioni differenziali che considerano l'equilibrio idrostatico, la conservazione della massa, l'equilibrio termico, l'equilibrio radiativo e quello convettivo [Co14].

Un modo semplice per descrivere la stella, sufficiente per i nostri scopi, è quello di considerarla come un sistema aperto in cui avvengono delle reazioni nucleari che fanno aumentare l'energia cinetica media delle particelle che lo compongono. Il sistema tende ad espandersi, ma la sua espansione è frenata dall'attrazione gravitazionale che tende invece a far collassare tutta la materia al centro della stella. La

stabilità della stella è ottenuta dall'equilibrio dinamico tra vari effetti. L'espansione del gas provoca una diminuzione della temperatura. Ma questo provoca una diminuzione del numero di reazioni nucleari. Quindi, l'effetto dell'attrazione gravitazionale che comprime il sistema non è più bilanciato da quello della pressione termica che tende a farlo espandere. Il volume quindi si riduce, ma questo implica un incremento del valore della temperatura e quindi anche del tasso di reazioni nucleari e anche della pressione. A questo punto il volume aumenta per la maggiore pressione. Questo delicato equilibrio dinamico si interrompe solo quando il combustibile nucleare si esaurisce. Nel caso di stelle simili al nostro Sole questo avviene in tempi di miliardi di anni. A questo punto la stella cambia completamente struttura trasformandosi in un altro sistema cosmico.

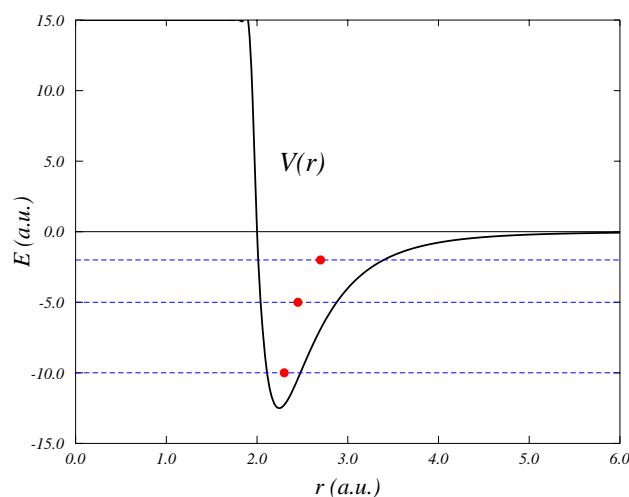


Figura 4.2: Potenziale intermolecolare di Lennard-Jones, in unità arbitrarie, in funzione della distanza dal centro di massa della molecola, anch'essa espressa in unità arbitrarie. I punti rossi indicano la posizione di equilibrio attorno alla quale vibrano le molecole.

Liquidi e solidi

Nel caso di liquidi e solidi le densità sono così grandi che le distanze tra le molecole sono confrontabili con le loro dimensioni e quindi non è più possibile trascurare le loro reciproche interazioni. Quest'ultime non dipendono dalla temperatura del sistema, contrariamente all'energia cinetica. La Fig. 4.2 mostra, in unità arbitrarie, l'andamento del potenziale di interazione tra due molecole descritto da una specifica parametrizzazione; quella di Lennard-Jones [Bra03]. L'asse delle ordinate indica la distanza relativa r delle due molecole interagenti, sempre in unità arbitrarie. Le linee tratteggiate mostrano alcuni valori dell'energia totale del sistema. Questa energia è data dalla somma del termine di potenziale $V(r)$ e da quello dell'energia cinetica \mathcal{T} , quest'ultimo termine è sempre positivo. Il regime fisicamente accettabile è quello in cui $V(r) \leq E$, altrimenti si avrebbero energie cinetiche negative. Per ogni valore dell'energia il tratto tra i due punti in cui $V(r) = E$ indica i valori delle distanze che permettono $E \geq V(r)$. È evidente che aumentando l'energia, e ciò equivale a dire aumentando il termine di energia cinetica \mathcal{T} , aumenta

anche il range dei valori di r fisicamente accettabili. Per $E > 0$ il range tende all'infinito, e questo indica che le molecole possono separarsi, quindi il sistema non è più legato, la molecola si rompe.

Il punto essenziale è che il potenziale intermolecolare non è simmetrico rispetto al suo valore minimo. Quando la temperatura cresce, non solo aumenta l'ampiezza di oscillazione attorno alla posizione di equilibrio, ma si modifica anche questa posizione. Nella Fig. 4.2 i punti di equilibrio della vibrazione sono indicati, approssimativamente, dai punti rossi. È questo l'effetto principale della dilatazione termica.

Una trattazione microscopica di come questi fenomeni modifichino le dimensioni del sistema necessita l'uso del formalismo della meccanica quantistica. Affrontiamo la descrizione dei fenomeni di dilatazione dal punto di vista macroscopico parametrizzando la complessa dinamica microscopica.

Consideriamo un sistema, liquido o solido, in cui una delle dimensioni domini sulle altre, ad esempio una sbarra di metallo, un filo, oppure un piccolo tubo contenente liquido. Una misura della lunghezza di questo sistema alla temperatura T_0 indica L_0 . Quando la temperatura è $T = T_0 + \Delta T$ la lunghezza del sistema è $L_0 + \Delta L$. Definiamo la media del **coefficiente di dilatazione lineare come**

$$\langle \alpha(T_0) \rangle = \frac{\Delta L/L_0}{\Delta T} .$$

Abbiamo indicato la dipendenza di α dalla temperatura e considerato un valore medio. Il coefficiente di dilatazione lineare è definito come

$$\alpha(T_0) \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta L/L_0}{\Delta T} \right)_{T=T_0} . \quad (4.6)$$

In analogia possiamo definire un **coefficiente di dilatazione volumetrico** come

$$\beta(T_0) \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta \mathcal{V}/\mathcal{V}_0}{\Delta T} \right)_{T=T_0} . \quad (4.7)$$

Normalmente si ha $\beta = 3\alpha$.

Se il sistema è omogeneo non ci sono direzioni particolari dello spazio in cui certe strutture sono accentuate. Questo implica una distribuzione omogenea della densità ρ . Consideriamo un parallelepipedo di lati L_1, L_2, L_3 il cui volume alla temperatura T_0 è $\mathcal{V} = L_1 L_2 L_3$. Aumentando la temperatura di ΔT il volume si modificherà nel modo seguente

$$\begin{aligned} \mathcal{V} + \Delta \mathcal{V} &= (L_1 + \Delta L_1)(L_2 + \Delta L_2)(L_3 + \Delta L_3) \\ &= (L_1 + \alpha L_1 \Delta T)(L_2 + \alpha L_2 \Delta T)(L_3 + \alpha L_3 \Delta T) \\ &= L_1 L_2 L_3 (1 + \alpha \Delta T)^3 \\ &= \mathcal{V} [1 + 3\alpha \Delta T + 3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3] , \end{aligned}$$

quindi

$$\Delta \mathcal{V} = \mathcal{V} [3\alpha \Delta T + 3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3] ,$$

e

$$\frac{\Delta \mathcal{V}/\mathcal{V}}{\Delta T} = 3\alpha + 3\alpha^2 \Delta T + \alpha^3 (\Delta T)^2 .$$

Considerando il limite abbiamo

$$\beta \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathcal{V}/\mathcal{V}_0}{\Delta T} = 3\alpha . \quad (4.8)$$

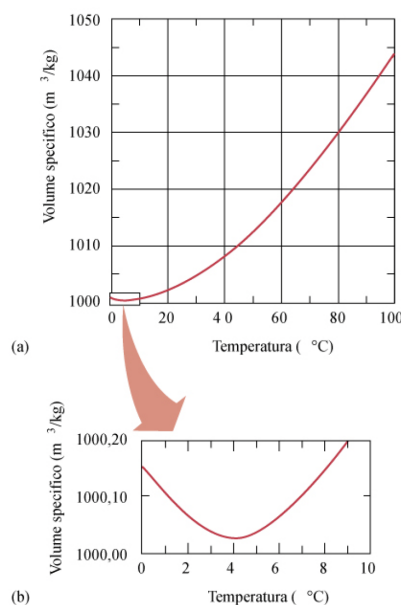


Figura 4.3: Comportamento del volume specifico dell'acqua in funzione della temperatura. La parte (b) enfatizza il comportamento tra 0 e 10 $^{\circ}\text{C}$.

Il caso particolare dell'acqua

La maggior parte dei materiali si espande o si dilata aumentando la temperatura. Il comportamento dell'acqua tra 0 e 4 $^{\circ}\text{C}$ è un'eccezione importante. La figura 4.3 mostra l'andamento del volume occupato da un kg di acqua, volume specifico, in funzione della temperatura. Come indica il pannello (b) il valore minimo, quindi la massima densità, si ha a 4 $^{\circ}\text{C}$. Se l'acqua si raffredda sotto i 4 $^{\circ}\text{C}$ si dilata al posto di contrarsi. Questa proprietà ha importanti conseguenze sull'ecologia dei laghi. Il ghiaccio ha una densità inferiore a quella dell'acqua, quindi galleggia. Questo significa che nei laghi il ghiaccio si forma in superficie e fa da isolante termico per l'acqua sottostante che si trova nello stato liquido, permettendo la vita delle specie acquatiche. Se la densità dell'acqua fosse massima a 0 $^{\circ}\text{C}$ il lago ghiaccerebbe dal fondo alla superficie.

4.4 Calore

La moderna interpretazione dei fenomeni termodinamici su base microscopica rende obsoleto il concetto di calore. Abbiamo visto nel Cap. 2 che sistemi in contatto termodinamico si scambiano energia per raggiungere una situazione di equilibrio. Questo è tutto ciò che serve per descrivere i fenomeni termodinamici. Nonostante il concetto di calore sia un residuo dell'antica teoria termodinamica e, nella sua interpretazione pre-atomistica che lo concepiva come fluido, sia addirittura sbagliato, è tuttora molto usato nell'ambito di chi utilizza macchie termiche.

La definizione di calore che ritengo più adeguata alla moderna descrizione della termodinamica è la seguente.

“Il calore è energia in transito tra sistemi con temperature differenti.”

Sono importanti due considerazioni su questa definizione.

- La definizione non dice in quale direzione fluisce il calore. Normalmente questo va dal corpo a temperatura maggiore verso il corpo a temperatura minore. È possibile anche forzare la situazione per permettere un flusso di calore dal corpo con temperatura inferiore a quello con temperatura maggiore. Per ottenere questo fenomeno è necessario fornire energia dall'esterno dei due sistemi, come vedremo successivamente.
- Il termine “*in transito*” è molto importante. Anche se si può aggiungere calore a qualsiasi sistema, non si può dire che questo sistema possieda una certa quantità di calore. Si può parlare della quantità di energia posseduta da un sistema, ma non della quantità di calore. Ecco perché il concetto di energia è molto più utile di quello di calore. Il concetto di calore ha significato solo quando utilizzato “*in transito*”.

La quantità di calore δQ necessaria per far aumentare la temperatura di un corpo di una quantità dT è data dalla relazione $\delta Q = CdT$ che definisce la **capacità termica**

$$C = \frac{\delta Q}{dT} . \quad (4.9)$$

Anche in questo caso, sono necessarie due precisazioni, una terminologica e l'altra più formale.

- La precisazione terminologica riguarda il termine *capacità* che potrebbe far pensare ad una caratteristica posseduta dal sistema. Come detto in precedenza, il sistema non possiede alcun calore, ma energia, quindi dovrebbe essere chiamata *capacità di energia*. Ovviamente l'uso corrente è quello indicato. Ma si deve sempre considerare che si tratta della quantità di energia in transito.
- La precisazione più formale è legata al fatto che non si deve interpretare δQ come differenziale di una funzione, per questo motivo ho usato δQ e non dQ . A parità di dT (dove T è la variabile indipendente) il valore di δQ cambia secondo le modalità con cui viene effettuata la trasformazione che fa trasferire il calore. Il termine δQ è da interpretare come *quantità di calore piccola a piacere*. Nel gergo della termodinamica questo fatto viene indicato affermando che δQ non è un differenziale esatto.

La capacità termica è legata alle caratteristiche globali del sistema, e quindi al valore delle variabili estensive che lo caratterizzano. Una quantità più legata alle caratteristiche della materia che forma il sistema è il **calore specifico**, definito come la capacità termica per unità di massa M

$$c = \frac{C}{M} = \frac{1}{M} \frac{\delta Q}{dT} . \quad (4.10)$$

Prendo in considerazione un paio di esempi per evidenziare che C dipende dal tipo di processo usato per aumentare la temperatura del sistema.

1. Consideriamo un gas in un contenitore sigillato. La fonte di calore esterna fa aumentare la temperatura, ma il volume non cambia, quindi aumenta la pressione. La trasmissione di calore avviene a volume costante.
2. Consideriamo il gas in una camera connessa verticalmente con un pistone. Supponiamo che gli attriti siano trascurabili, quindi, quando il gas si scalda, il pistone si solleva mantenendo costante la pressione sul sistema che è dovuta alla pressione atmosferica più quella esercitata dalla forza peso del pistone stesso. In questo caso, la trasmissione di calore avviene a pressione costante.

In entrambi i casi imponiamo un vincolo sulla transizione richiedendo che il volume, o la pressione, rimangano costanti. È opportuno ridefinire la capacità termica tenendo conto di questi vincoli.

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V \quad \text{e} \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P , \quad (4.11)$$

il segno di derivata parziale è stato inserito perché la variazione di calore dipende, oltre che dalla temperatura T , anche dal volume V e dalla pressione P . L'acquisizione di calore a pressione costante implica un lavoro contro la forza esercitata dal pistone, quindi parte dell'energia trasferita deve essere usata per fare questo lavoro e non per scaldare il sistema. Per questo motivo ci si aspetta, in generale $C_P > C_V$. Questo è verificato empiricamente.

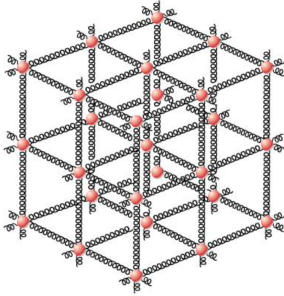


Figura 4.4:

Per i solidi e i liquidi il volume cambia relativamente poco con le modifiche della temperatura, e così la pressione esercitata sul contenitore quindi $C_P \simeq C_V$.

Consideriamo il teorema di equipartizione di Eq. (3.30) applicato ad un solido a simmetria cubica. Questo può essere descritto come un reticolo di molecole legate tra loro da molle, come indicato dalla Fig. 4.4. Considerando le tre direzioni cartesiane ogni molecola è attaccata a 6 molle. Ogni molla ha due gradi di libertà quadratici, (energia cinetica e potenziale), e collega due molecole. Il numero di gradi di libertà associabili ad una molecola è quindi $s = 2 \times 6/2$. Inserendo questo valore nella (3.30) otteniamo l'energia media del sistema

$$\langle E \rangle = 6N \frac{1}{2} k_B T = 3N k_B T . \quad (4.12)$$

La definizione di capacità termica (4.9) può essere interpretata come la quantità di energia necessaria per aumentare di dT la temperatura del sistema. Nel caso che stiamo considerando la capacità termica è ottenuta derivando rispetto alla temperatura

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3N k_B = 3nR , \quad (4.13)$$

dove n è il numero di moli che compongono il sistema, quindi la capacità termica per mole di un solido è

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3N_A k_B = 3R ,$$

che è un valore costante, indipendente dal tipo di solido. Questo risultato è in buon accordo con le osservazioni ed è noto come **legge di Dulong-Petit**.

Una formulazione coerente della termodinamica richiede che vengano assegnati dei segni al calore e al lavoro fatti dal sistema o ricevuti dal sistema. Io userò la tradizionale convenzione in cui si attribuisce un segno positivo al calore ricevuto dal sistema, nel senso che per effetto esclusivamente di questo fatto il sistema aumenta la sua temperatura. Nella stessa convenzione assegnerò segno positivo al lavoro fatto dal sistema sull'ambiente.

Gli apparati che misurano la quantità di calore trasferito si chiamano *calorimetri*. Nelle unità di misura del SI il calore è misurato in J, e quindi la capacità termica in J / K. Per scopi pratici si usa la **caloria** definita come *la quantità di calore assorbita da un grammo d'acqua per innalzare la sua temperatura da 14.5°C a 15.5°C alla pressione atmosferica*. Una caloria vale 4.1855 J.

4.5 Trasporto di calore

Abbiamo visto che il concetto di calore è significativo solo nel momento in cui c'è trasferimento di energia tra corpi che hanno temperature differenti. Le modalità di trasferimento di calore sono classificate in **conduzione**, **convezione** e **irraggiamento**. Sappiamo che l'energia interna di un sistema termodinamico è data dall'energia cinetica media delle molecole che lo compongono. Una descrizione microscopica di come parte di questa energia venga trasferita ad un altro corpo è estremamente complicata. La descrizione di questi fenomeni è quindi affidata a parametri macroscopici, di tipo fenomenologico.

4.5.1 Conduzione

Si ha conduzione quando il trasferimento di calore avviene senza scambio macroscopico di materia. È la modalità di trasferimento di calore tra corpi solidi.

Una banale descrizione del fenomeno dal punto di vista microscopico è la seguente. Immaginiamo il solido come rappresentato dal sistema di particelle e molle della Fig. 4.4. La differenza di temperatura tra una parte e l'altra del solido implica che le molecole della parte calda si muovano più velocemente di quelle della parte fredda. Ma le interazioni tra le molecole, le molle della figura, trasferiscono l'energia cinetica maggiore delle molecole della parte calda a quelle della parte fredda, portando il solido alla stessa temperatura.

Se il sistema è inserito tra due serbatoi termodinamici che mantengono costante la differenza di temperatura si forma un flusso di energia stazionario da una parte all'altra del solido senza che questo termalizzi, cioè senza raggiungere una situazione di equilibrio termodinamico. Questa descrizione è una semplificazione della situazione reale perchè la struttura dei cristalli dipende molto dal tipo di materiale. Nei metalli esiste un gruppo di elettroni che si muove quasi liberamente all'interno del reticolo cristallino e l'energia è trasportata anche da loro, non solo dalle vibrazioni del reticolo. Consideriamo il fenomeno

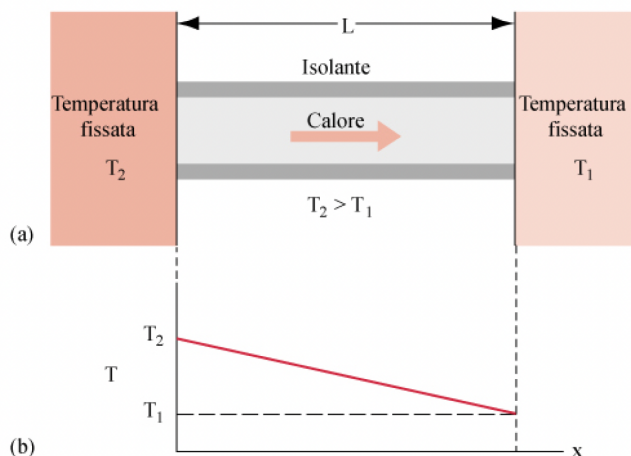


Figura 4.5:

macroscopicamente considerando una situazione come quella schematizzata dalla Fig. 4.5. Abbiamo una sbarra di materiale che conduce calore tra due serbatoi termodinamici con temperature differenti. La lunghezza della sbarra è L e l'area della sua sezione è \mathcal{A} . Consideriamo il materiale omogeneo, cioè a

densità costante, in modo che la variazione di calore non dipenda dalle coordinate y e z . La quantità di calore che nel tempo dt attraversa una sezione trasversale \mathcal{A} della sbarra è

$$\frac{\delta Q}{dt} = -\lambda \mathcal{A} \frac{\partial T}{\partial x} , \quad (4.14)$$

dove λ è un parametro detto **conducibilità** (termica) e il segno meno appare perché il flusso di calore va dalle temperature maggiori a quelle inferiori. La conducibilità è un parametro che caratterizza ogni materiale. In realtà dipende dalla temperatura, ma noi considereremo differenze di temperatura relativamente piccole da poter trascurare variazioni del valore di λ .

Ipotizziamo che non ci sia dispersione di calore dai lati ortogonali alla direzione x perché la sbarra è circondata da materiale isolante. Questo vuol dire che la quantità di calore che passa attraverso ogni sezione trasversale della sbarra per un tempo fissato dt deve essere conservata. In altre parole $\delta Q/dt$ non dipende da x . Integrando su tutta la lunghezza della sbarra abbiamo che

$$\int_0^L dx \left| \frac{\delta Q}{dt} \right| = \left| \frac{\delta Q}{dt} \right| \int_0^L dx = \left| \frac{\delta Q}{dt} \right| L = \left| \int_{T_2}^{T_1} \lambda \mathcal{A} dT \right| = \lambda \mathcal{A} |T_1 - T_2| , \quad (4.15)$$

che è la *legge di trasmissione di calore in regime stazionario*.

È utile usare il concetto di flusso di calore che è la quantità di calore che passa nell'unità di tempo attraverso una superficie unitaria ortogonale alla direzione di trasferimento del calore

$$\Phi = \frac{1}{\mathcal{A}} \left| \frac{\delta Q}{dt} \right| = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} , \quad (4.16)$$

quantità costante date le ipotesi considerate. Per conoscere il valore della temperatura in un punto x qualsiasi della sbarra possiamo integrare questa equazione da 0 a x .

$$\int_0^x \Phi dx' = \Phi \int_0^x dx' = \Phi x = -\lambda \int_{T_2}^{T(x)} dT' = -\lambda [T(x) - T_2]$$

quindi

$$T(x) = -\frac{1}{\mathcal{A}} \left| \frac{\delta Q}{dt} \right| \frac{x}{\lambda} + T_2 .$$

L'andamento della temperatura decresce linearmente con la distanza x ed è schematizzato nel pannello (b) della Figura 4.5.

Consideriamo ora il caso in cui la situazione non sia più stazionaria ma le temperature T_2 e T_1 dei due serbatoi termodinamici cambino nel tempo. Usando la (4.14) possiamo esprimere la quantità di calore che nel tempo dt attraversa la porzione di sezione trasversale $d\mathcal{A}$ posizionata in $x = x_0$ come

$$Q(x_0) = -\lambda d\mathcal{A} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=x_0} dt , \quad (4.17)$$

e quella nel punto $x_0 + dx$ come

$$Q(x_0 + dx) = -\lambda d\mathcal{A} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=x_0+dx} dt = -\lambda d\mathcal{A} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=x_0} + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} dx + \dots \right] dt , \quad (4.18)$$

dove ho espresso il termine $\partial T/\partial x$ come sviluppo in serie di Taylor attorno a $x = x_0$ esplicitando i primi due termini. Troncando lo sviluppo al prim'ordine in dx possiamo esprimere la quantità di calore

scambiata tra le parti dell'elemento della sbarra che abbiamo considerato, ovvero posizionato tra x_0 e $x_0 + dx$, di area dA e spessore dx come

$$\delta Q(x_0) = Q(x_0) - Q(x_0 + dx) = \lambda dA \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} dx dt . \quad (4.19)$$

Un altro modo di calcolare δQ è quello di considerare la definizione (4.10) del calore specifico c . In questo caso, se chiamiamo dm la massa del materiale coinvolta nello scambio termico, abbiamo che

$$\delta Q(x_0) = c dm dT = c (\rho dA dx) dT , \quad (4.20)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo ipotizzato che il materiale sia omogeneo, quindi la densità di materia ρ sia costante, e ovviamente il volume coinvolto è $dA dx$. Eguagliando le due espressioni (4.19) e (4.20) otteniamo

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} . \quad (4.21)$$

Questa equazione, che nel caso a tre dimensioni assume la forma

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \equiv \nabla^2 T = \left(\frac{\rho c}{\lambda} \right)^3 \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.22)$$

è tipica della trasmissione delle onde. Cambiando ovviamente il significato della variabile T questa equazione descrive la trasmissione di onde sonore, di pressione, elettromagnetiche ecc. Soluzioni di questa equazione sono strettamente legate alle condizioni al contorno che definiscono il valore della variabile T , e della sua derivata prima, in un certo istante e in certo punto dello spazio.

4.5.2 Convezione

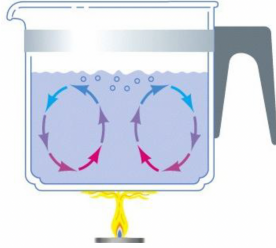


Figura 4.6:

Il meccanismo di trasferimento di calore per convezione coinvolge i fluidi ed è basato sul principio di Archimede. L'esempio tipico è quello dell'acqua riscaldata in una pentola. Una parte del recipiente è a contatto con la sorgente di calore. La parte del fluido più vicina alla sorgente si riscalda per prima e si espande. Quindi la sua densità è inferiore a quella del liquido sovrastante e riceve una spinta di Archimede che la porta in alto facendo abbassare l'acqua più fredda (vedi Fig. 4.6).

In generale, la convezione implica un trasferimento di materia calda che sostituisce la materia più fredda. Questo meccanismo di trasferimento di calore nei fluidi è molto più efficiente della conduzione, nel senso che a parità di ΔT il ΔQ trasferito è maggiore.

Anche in questo caso la trattazione microscopica del moto convettivo del fluido è estremamente complicata. Per affrontare problemi pratici si usa un approccio macroscopico analogo a quello usato per la conduzione. La quantità di calore trasmessa per unità di area nell'unità di tempo è descritta da un'equazione analoga alla (4.14)

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{dt} = -\kappa (T_1 - T_2) . \quad (4.23)$$

Il coefficiente κ in questo caso ha un significato differente rispetto a quanto discusso per l'Eq. (4.14). Il valore di κ dipende da molti fattori che non solo riguardano la composizione molecolare del fluido, ma anche la geometria del recipiente, da come e dove il fluido viene scaldato, dalla temperatura, e da altri fattori. Valori di κ per varie situazioni sono ottenuti da esperimenti e osservazioni e disponibili in tabelle.

4.5.3 Irraggiamento

Questo meccanismo di trasferimento di energia è legato allo scambio di radiazione elettromagnetica. Ogni corpo emette radiazione elettromagnetica. L'interpretazione microscopica di questo fatto riguarda l'eccitazione delle molecole. Finora abbiamo considerato le molecole come fossero prive di struttura interna. In realtà, le collisioni dovute all'agitazione termica provocano uno scambio di energia che può anche essere assorbita dalla molecola e, in questo caso, trasforma il suo stato. Dallo stato ad energia inferiore si passa ad uno stato ad energia superiore. Questa situazione è però instabile e la molecola arrangia la propria struttura interna per diminuire la sua energia. L'energia in eccesso viene emessa sotto forma di radiazione elettromagnetica.

Quando la radiazione colpisce una superficie può essere riflessa, assorbita oppure può essere trasmessa dall'altra parte della superficie. Le frazioni di energia riflessa, assorbita e trasmessa rispetto alla quantità di energia incidente prendono il nome, rispettivamente, di *riflettanza*, \mathbb{R} , *coefficiente di assorbimento*, o *assorbanza*, \mathbb{A} , e *trasparenza* \mathbb{T} , e il loro valore dipende dalla lunghezza d'onda λ della radiazione e dall'angolo di incidenza θ . Ovviamente, si ha che

$$\mathbb{R}(\lambda, \theta) + \mathbb{A}(\lambda, \theta) + \mathbb{T}(\lambda, \theta) = 1 \quad .$$

Consideriamo un corpo con temperatura T_C , sospeso tramite un sottile filo di materiale il cui ruolo

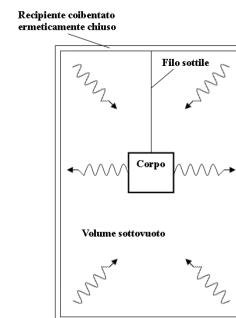


Figura 4.7:

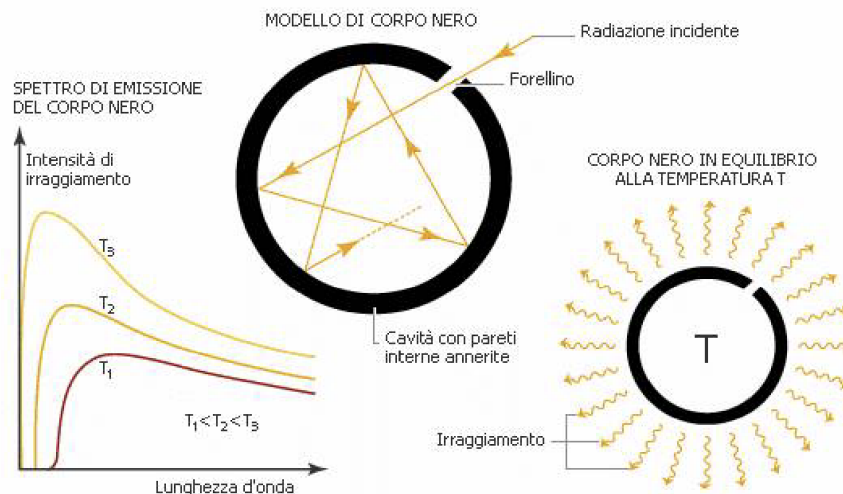


Figura 4.8:

termico è irrilevante, all'interno di un recipiente, chiuso ermeticamente dopo aver fatto il vuoto. La temperatura del recipiente è T_R e se questa non coincide con quella del corpo sospeso, contenitore e corpo continueranno a scambiarsi energia fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Indichiamo con E l'energia totale che incide sul corpo, quindi l'energia che questo assorbe, nell'unità di tempo, è

$$E_a = \mathbb{A}E \quad .$$

La restante energia

$$E_r = (1 - \mathbb{A})E ,$$

è riflessa. All'equilibrio termico $T_R = T_C$, e la quantità di energia assorbita è identica alla quantità di quella emessa. In questo caso il coefficiente di assorbimento \mathbb{A} è uguale a quello di emissione \mathbb{E} . In caso contrario, ci sarebbe scambio di energia e quindi le due temperature sarebbero differenti perchè il corpo si riscalderebbe, se $\mathbb{A} > \mathbb{E}$, o raffredderebbe, se $\mathbb{A} < \mathbb{E}$. Questo risultato è stato verificato sperimentalmente da Kirchhoff nel 1859, ed è noto in letteratura appunto come *legge di Kirchhoff*.

Un corpo in cui $\mathbb{E}(\lambda, \theta) = \mathbb{A}(\lambda, \theta) = 1$ indipendentemente dai valori di λ e di θ è definito come **corpo nero**. Chiaramente il corpo nero è l'idealizzazione di un sistema termodinamico. Un sistema reale che possiede caratteristiche molto simili a quelle del corpo nero è, ad esempio, un oggetto cavo mantenuto a temperatura costante (una sorta di forno) le cui pareti emettono e assorbono continuamente radiazioni di tutte le possibili lunghezze d'onda dello spettro elettromagnetico.

La moderna teoria dei quanti indica che radiazione elettromagnetica di frequenza ν , o lunghezza d'onda λ , ha energia

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (4.24)$$

dove $h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ è la costante di Plank e c la velocità della luce nel vuoto. Quando un'onda elettromagnetica entra nella cavità incide sulle sue pareti e scambia con queste ultime parte della sua energia. Se perde energia la sua lunghezza d'onda aumenta, e viceversa quando acquisisce energia dalla parete.

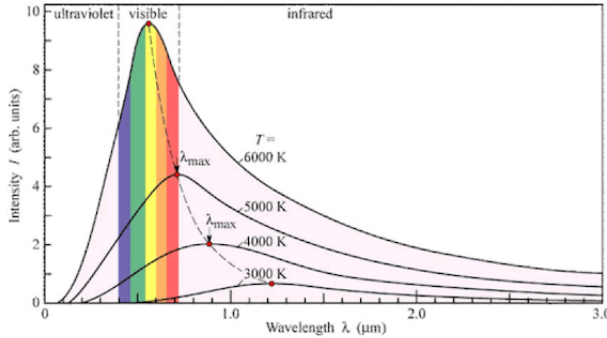


Figura 4.9:

L'energia totale irradiata dipende dalla superficie radiante, ma non dalla forma del corpo che irradia. L'espressione (4.25) indica la dipendenza da T della potenza radiativa totale (dE/dt) irradiata per unità di superficie. La probabilità che a una data temperatura T un corpo nero emetta una radiazione di lunghezza d'onda λ è data dalla distribuzione di Plank

$$P(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/(\lambda k_B T)] - 1} . \quad (4.26)$$

Questa espressione fu ottenuta da Plank nel 1900 ipotizzando che gli scambi energetici tra radiazione e materia avvenissero con quantità discrete come indicato dalla (4.24). Il successo della (4.26) nel descrivere i dati empirici ed evitare problemi teorici legati a precedenti formulazioni diede inizio alla formulazione della Meccanica Quantistica.

Il processo di assorbimento della radiazione elettromagnetica e gli urti contro le pareti portano la cavità ad un equilibrio termico. Le pareti della cavità emettono radiazione elettromagnetica. La quantità di energia emessa per unità di superficie e nell'unità di tempo dal corpo nero in equilibrio termodinamico alla temperatura T è data da

$$\frac{dE}{dAdt} = \sigma T^4 \quad (4.25)$$

dove $\sigma = 5.6697 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$. Questa espressione fu prima verificata empiricamente da Josef Stefan nel 1879 e poi dedotta da Ludwig Boltzmann nel 1884 basandosi sui principi della meccanica statistica, ed è nota come *legge di Stefan-Boltzmann*.

La figura 4.9 mostra l'andamento di $P(\lambda, T)$ per alcuni valori della temperatura. Le strisce colorate mostrano le lunghezze d'onda del visibile. Da notare che la radiazione emessa dal sole corrisponde abbastanza bene ad un'emissione di corpo nero a circa 6000 K.

Imponendo

$$\frac{\partial P(\lambda, T)}{\partial \lambda} = 0$$

si trova il valore di $\lambda = \lambda_{\max}$ dove $P(\lambda, T)$ ha un massimo. Considerando varie temperature si trova che

$$\lambda_{\max} T = \text{cost} = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ K m} . \quad (4.27)$$

Questa espressione detta *legge dello spostamento di Wien* fu empiricamente dedotta da Wilhelm Wien nel 1893, sette anni prima che Plank presentasse la formula (4.26).

Effetto serra

Abbiamo già messo in evidenza che i coefficienti di riflessione (riflettanza), assorbimento (assorbanza), e trasmissione (trasparenza) dipendono dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente sulla superficie considerata.

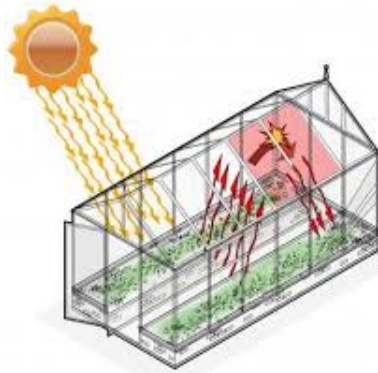


Figura 4.10:

Quello che avviene su superfici in cui il coefficiente di trasmissione è notevolmente maggiore degli altri due è che gran parte della radiazione attraversa la superficie. Se dopo la superficie c'è un corpo opaco, poiché in questo caso il coefficiente di trasmissione è molto più piccolo degli altri due, la radiazione è assorbita, perde energia riscaldando il corpo opaco, ed è riflessa incontrando, nuovamente, il corpo trasparente. Ma la perdita di energia implica, secondo la (4.24), una diminuzione della frequenza, cioè un aumento della lunghezza d'onda. Quindi il materiale che era trasparente alla lunghezza d'onda incidente potrebbe risultare opaco alla nuova lunghezza d'onda intrappolando così la radiazione che continua a rilasciare energia.

Anche l'atmosfera terrestre si comporta come un materiale trasparente alla radiazione solare incidente ma opaco a quella riflessa dalla Terra.

Un calcolo che considera l'energia emessa dal sole usando la legge di Stefan-Boltzmann (4.25), e quella che arriva sulla Terra mostra, che la temperatura terrestre dovrebbe essere una cinquantina di gradi circa sotto lo zero centigrado (vedi il paragrafo 14.6 di [Men16]). Solo l'effetto serra, provocato dall'atmosfera, permette alla Terra di avere una temperatura superficiale media attorno ai 20°C.

4.6 Trasformazioni

Avendo chiarito che gli stati di equilibrio sono strettamente legati ai tempi di osservazione, possiamo definire, in questo contesto, la **trasformazione** come la modifica dello stato di equilibrio sistema. In una trasformazione, alcuni valori dei parametri che caratterizzano il sistema cambiano. È tradizione catalogare le trasformazioni nella maniera seguente.

- *Trasformazioni tra stati di equilibrio.*

Il sistema passa da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio.

- *Trasformazioni cicliche.*

In questo caso lo stato finale è uguale a quello iniziale. I valori delle quantità fisiche che caratterizzano il sistema sono uguali prima e dopo la trasformazione.

- *Trasformazioni quasi-statiche.*

Il sistema raggiunge lo stato finale passando attraverso una sequenza continua di stati intermedi ognuno dei quali è in equilibrio con l'ambiente. Si tratta di una situazione ideale. Dal punto di vista pragmatico ci si può avvicinare a questa idealizzazione realizzando la trasformazione con piccoli passaggi e in tempi sufficientemente lunghi da permettere che in ogni passaggio intermedio si raggiunga l'equilibrio termodinamico.

- *Trasformazioni adiabatiche.*

Sono trasformazioni che avvengono senza che il sistema scambi calore con l'ambiente.

- *Trasformazioni a volume costante.*

Si chiamano anche *isovolumiche* o, con un arcaismo, *isocore*. Il volume rimane costante nella trasformazione.

- *Trasformazioni isobare.*

La pressione rimane costante durante la trasformazione.

- *Trasformazioni isoterme.*

La temperatura del sistema rimane invariata durante la trasformazione.

- *Trasformazioni reversibili.*

Si tratta di trasformazioni che avvengono in modo che gli scambi di calore con l'ambiente, ed il lavoro svolto dal sistema o sul sistema dall'ambiente, possano, praticamente o idealmente, essere invertiti in modo tale da poter ritornare allo stato iniziale. Questo implica che in questi processi non venga dissipata energia in forma irreversibile, ad esempio con fenomeni di attrito.

- *Trasformazioni irreversibili.*

Sono l'opposto di quelle reversibili. Alcuni fenomeni che implicano una perdita irreversibile di energia sono i seguenti: si altera la composizione chimica del sistema, sono presenti forze dissipative come attriti, viscosità, deformazioni, la trasformazione avviene attraverso stati che non sono in equilibrio con l'ambiente.

- *Trasformazioni lontane dall'equilibrio*

Si tratta di trasformazioni che portano a stati finali che non sono in equilibrio termico con l'ambiente. Questo accade quando il sistema non è isolato e nemmeno chiuso.

4.7 Transizioni di fase

Quando si fornisce calore ad un corpo a pressione costante, normalmente si ha l'effetto di aumentare la sua temperatura. Tuttavia, a volte, il corpo può assorbire grandi quantità di calore senza cambiare temperatura. Questo avviene quando cambiano le condizioni fisiche della sostanza che forma il corpo. Ci riferiamo quindi ad una modifica di come le molecole di un corpo si sistemano tra di loro in forma omogenea. Queste modifiche sono dette **transizioni di fase**. Ad esempio, una trasformazione di un corpo da liquido a solido o da liquido a gas, o viceversa. Ma questo può avvenire, ad esempio, modificando il sistema da una forma cristallina ad un'altra. La transizione di fase implica un cambiamento dell'energia interna del sistema.

La fenomenologia delle transizioni di fase è ben descritta dall'interpretazione molecolare del calore. Quando la temperatura di un corpo aumenta perché quasi ultimo assorbe calore, aumenta anche l'energia

cinetica media delle molecole che lo compongono. Quando un materiale cambia dalla sua fase liquida a quella di gas, le molecole, che erano tenute insieme dalla loro interazione attrattiva, si liberano e si muovono in modo indipendente una dall'altra. Questo processo può avvenire solo se si fornisce energia in modo da liberare le molecole dalla loro reciproca attrazione. L'energia fornita serve a rompere il legame chimico e non aumenta l'energia cinetica delle molecole, quindi la temperatura del sistema. Lo stesso tipo di transizione può essere applicato alla transizione solido-liquido.

In ogni transizione di fase l'energia fornita al sistema è utilizzata per modificare il modo in cui le molecole si collegano tra loro e non a cambiare la loro energia cinetica. Questo vale anche per processi in cui si sottrae calore al sistema che diminuendo l'energia tende a formare strutture in cui le molecole si aggregano utilizzando meno energia. Questi processi, se avvengono a pressione costante, come ad esempio succede se il sistema è a contatto con l'atmosfera, non cambiano la temperatura del sistema.

Per ogni sostanza, le transizioni di fase avvengono, una volta fissato il valore della pressione, per precisi valori della temperatura. Ad esempio, alla pressione atmosferica, l'acqua congela a 0°C e passa da liquido a gas a 100°C .

La quantità di calore necessaria per fare una transizione di fase di un certo corpo è proporzionale alla sua massa

$$Q = m \mathcal{L} , \quad (4.28)$$

dove \mathcal{L} è una costante, detta **calore latente**, caratteristica del materiale e della transizione di fase descritta. Si parla quindi di calore latente di vaporizzazione per la transizione liquido-gas e di fusione per quella solido-liquido.

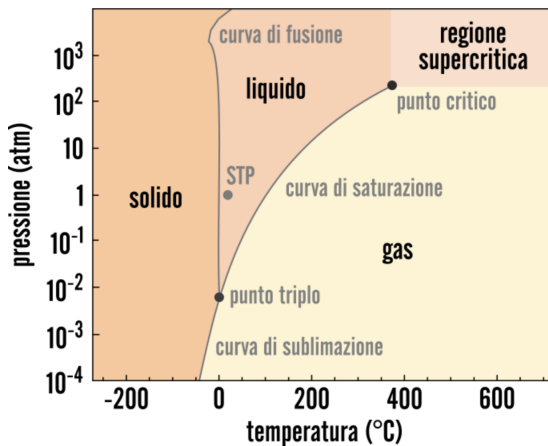


Figura 4.11: Diagramma di fase dell'acqua

Le situazioni di equilibrio termodinamico in cui sono presenti più fasi di un materiale richiedono dei valori precisi di pressione e temperatura in modo da garantire che esista un equilibrio dinamico tra le due fasi. Ad esempio nel caso di compresenza delle fasi di liquido e gas, in media, nell'unità di tempo, il numero di molecole che si liberano dal legame chimico con le altre molecole che formano il liquido deve essere compensato dal numero di molecole del gas che vengono catturate dal liquido.

Per ogni materiale si possono presentare su un grafico di pressione e temperatura, detto diagramma di fase, le linee dove le diverse fasi coesistono. Nella figura 4.11 presento il diagramma di fase dell'acqua. Il grafico è diviso in tre porzioni che indicano le regioni in cui l'acqua è allo stato solido, liquido e gas. Le linee che separano queste tre regioni sono le linee in cui coesistono varie fasi. La linea di separazione tra solido e gas è detta di sublimazione. Quella di separazione liquido-gas di saturazione, e quella solido-liquido di fusione. La

curva di fusione ha una pendenza negativa ed è una peculiarità dell'acqua che aumenta di volume quando congela.

È interessante notare che la curva di saturazione non tende all'infinito ma si arresta al cosiddetto punto critico che corrisponde a $T_c = 374.1^{\circ}\text{C}$ e $P_c = 218.3 \text{ atm}$. Per pressioni e temperature superiori a quelle critiche, le fasi liquida e di gas sono indistinguibili e si parla di regione supercritica.

Esiste anche un punto specifico di compresenza delle tre fasi. Questo è detto punto triplo e caratterizza ogni tipo di materiale. Per l'acqua il punto triplo si trova a $T_t = 0.01^{\circ}\text{C}$ e $P_t = 6.037 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$. Il punto

triplo dell'acqua serve a posizionare la temperatura assoluta a 273.15 K. Al di sotto del punto triplo, ovvero per pressioni inferiori a quella del punto triplo, l'acqua non esiste nel suo stato liquido.

Nel diagramma di Fig. 4.11 è indicato anche un punto come STP (Standard Temperature e Pressure) che indica quelle che sono usate come condizioni standard di temperatura e pressione $T = 20^\circ\text{C}$ e $\mathcal{P} = 1$ atm.

Nota bibliografica

Una descrizione dettagliata della struttura stellare si trova in [Co14]. Dettagli sui potenziali molecolari si trovano sui testi di fisica atomica e molecolare come [Bra03]. Una discussione del problema del corpo nero e la derivazione della formula di Plank possono essere trovati in vari libri di Meccanica Statistica e Quantistica, ad esempio in [Bor76]. Il calcolo del bilancio termico della Terra può essere trovato nel Cap. 14.6 di Ref. [Men16]. Ho trovato l'esempio della tazzina di caffè in Ref. [Pia11].

Capitolo 5

Primo Principio Termodinamica

5.1 Introduzione

Il Primo Principio della Termodinamica è stato presentato, e discusso, nella sezione 2.5 come:

“Il calore è una forma di energia.”

Questa formulazione voleva mettere in evidenza il fatto che, come abbiamo visto nella Sezione 4.4, ad ogni trasferimento di calore corrisponde un trasferimento di energia. Infatti la definizione di calore presentata in quella sezione dice

“Il calore è energia in transito tra due sistemi con temperature differenti.”

Il punto essenziale è il fatto che il calore non è una proprietà dei corpi, ma una quantità che ha significato solo nel momento in cui è trasferita. Questa idea si era sviluppata nella seconda metà del '700. Uno dei primi a proporla è stato Benjamin Thompson conte Rumford che osservò che durante il processo di trafilatura di un cannone in cui un grosso trapano lo filettava, dopo un certo tempo l'acqua della vasca in cui il cannone era immerso cominciava a bollire.

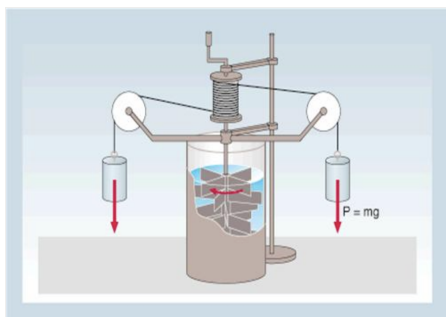


Figura 5.1: Schema del mulinello di Joule.

Questo fenomeno persisteva anche quando il trapano non produceva più trucioli. Dato che all'inizio del procedimento cannone ed acqua erano freddi, e in equilibrio termodinamico, l'aumento di temperatura non poteva provenire da una quantità contenuta nei due corpi ma solo dall'azione del trapano.

Una valutazione quantitativa dell'equivalenza tra calore e lavoro fu fatta da James Prescott Joule nel 1847 utilizzando lo strumento schematizzato in Fig. 5.1 detto *mulinello di Joule*. Si tratta di un recipiente termicamente isolato dall'ambiente. In questo recipiente è inserito un mulinello immerso in un fluido, normalmente acqua. Il lavoro svolto dal mulinello può essere misurato calcolando il lavoro fatto dai due pesi che cadendo trasformano il loro moto verticale in moto rotatorio grazie alle carrucole e al filo che le collega con l'asse di rotazione del

mulinello. Misurando l'innalzamento della temperatura, si può fare un'equivalenza tra la caloria, definita in Sec. 4.4 e unità di lavoro che, come già detto, è

$$1 \text{ cal} = 4.1855 \text{ J} . \quad (5.1)$$

Il valore che fu indicato da Joule è leggermente inferiore a quello definito oggi, 4.155 J, ma di straordinaria precisione considerando le tecnologia che Joule aveva a disposizione.

Le analogie tra calore e lavoro non si fermano ad una relazione tra le quantità usate per quantificarle. Abbiamo già chiarito che il calore non è una quantità posseduta dal corpo, ma è così anche per il lavoro. Inoltre, la quantità di calore trasferito dipende non solo dagli stati iniziali e finali del sistema, ma anche dalla modalità con cui questo viene trasferito. Anche il lavoro, in generale, dipende dal percorso fatto per raggiungere uno stato finale partendo da un preciso stato iniziale. Per il lavoro c'è una notevole eccezione a questo fatto: il caso in cui agiscano solo forze conservative e, quindi, non ci sia nessuna forza dissipativa, come attrito o viscosità.

5.2 Calore, lavoro ed energia interna

La descrizione microscopica della termodinamica fatta nel Cap. 2 indica che l'energia di un sistema è un parametro significativo del suo stato, come lo sono temperatura ed entropia. Abbiamo l'informazione empirica che il calore è una forma di energia, in transito. Infatti fornendo, o prelevando, calore modifichiamo lo stato del sistema, e quindi la sua energia.

Consideriamo un sistema isolato che si trovi in uno stato A , in equilibrio termodinamico con l'ambiente e quindi caratterizzato da precisi valori di pressione, volume, densità di materia e, infine, di temperatura, il che implica, secondo l'Eq. (2.14), che anche i valori di entropia ed energia sono ben definiti. Mantenendo l'isolamento termico con l'ambiente, e facendo del lavoro \mathcal{W} sul sistema, questo passa dallo stato A allo stato B con un valore maggiore dell'energia perché a quella dello stato A , che non si disperde poiché il sistema è isolato, si somma quella prodotta dal lavoro fatto.

$\mathcal{W} > 0$	Lavoro fatto dal sistema sull'ambiente.
$\mathcal{W} < 0$	Lavoro fatto dall'ambiente sul sistema.
$Q > 0$	Calore acquisito dal sistema.
$Q < 0$	Calore ceduto dal sistema.

Tabella 5.1: Convenzioni dei segni di lavoro e calore normalmente usati in Termodinamica.

Secondo le convenzioni normalmente usate in termodinamica, elencate in Tab. 5.1, il lavoro fatto dall'esterno sul sistema ha segno negativo. La modifica del valore dell'energia generata dalla transizione può essere espressa come

$$-\mathcal{W} = \Delta U(A \rightarrow B) > 0 .$$

Il sistema nello stato B ha energia maggiore, e quindi temperatura maggiore, e viene messo in contatto con l'ambiente a cui cede una quantità di calore Q necessaria per riportare il sistema nello stato A in equilibrio termodinamico con l'ambiente. In questo caso, sempre seguendo le convenzioni della Tab. 5.1, la modifica del valore dell'energia può essere espressa come

$$Q = \Delta U(B \rightarrow A) < 0 .$$

Dato che la trasformazione è ciclica, secondo la definizione data nella Sez. 4.6, si ha che

$$Q - \mathcal{W} = \Delta U(A \rightarrow B) + \Delta U(B \rightarrow A) = 0 , \quad (5.2)$$

che indica che $\Delta U(A \rightarrow B) = -\Delta U(B \rightarrow A)$. Questo implica, come mostrato sotto, che in ogni trasformazione non ciclica tra due stati termodinamici A e B il valore di $Q - W$ sia indipendente dalle modalità della trasformazione, ma dipenda solo dagli stati A e B .

Consideriamo due diverse trasformazioni cicliche che legano gli stati termodinamici A e B . Come indicato dalla figura 5.2, la prima è ottenuta dalla trasformazione a che porta il sistema dallo stato A a quello B e c che lo riporta nello stato iniziale. La seconda porta il sistema da A a B passando per la trasformazione b .

Applico l'Eq. (5.2) alle due trasformazioni cicliche

$$\begin{aligned} Q_a + Q_c - W_a - W_c &= (Q - W)_a + (Q - W)_c = 0 \\ Q_b + Q_c - W_b - W_c &= (Q - W)_b + (Q - W)_c = 0 \end{aligned}$$

Sottraendo membro a membro si ha che

$$(Q - W)_a - (Q - W)_b = 0 \implies (Q - W)_a = (Q - W)_b ,$$

che indica l'indipendenza di $Q - W$ dalla trasformazione.

Il primo principio della termodinamica afferma che, per ogni tipo di trasformazione termodinamica abbiamo che

$$Q - W = \Delta U . \quad (5.3)$$

È importante notare che separatamente, Q e W dipendono dal tipo di trasformazione usata per passare dallo stato A allo stato B . L'espressione (5.3) considera implicitamente che calore e lavoro siano quantità che esistono solo perchè trasferite da un sistema all'altro, mentre U è una quantità legata allo stato del sistema. Questa relazione lega calore e lavoro con la variazione dell'energia interna del sistema.

Dato che avremo a che fare spesso con trasformazioni quasi-statiche (vedi la definizione nella Sez. 4.6) è utile riscrivere l'equazione (5.3) per una trasformazione infinitesima

$$\delta Q - \delta W = dU , \quad (5.4)$$

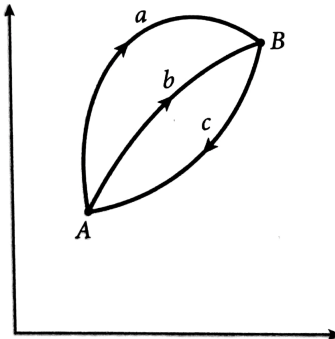


Figura 5.2:

dove, usando il simbolo δ , ho voluto evidenziare che calore e lavoro non sono differenziali esatti, mentre lo è l'energia interna U (vedi la discussione fatta nella Sez. 4.4).

Dal punto di vista storico, la relazione tra calore e lavoro è stata verificata empiricamente prima che il concetto di energia interna al sistema fosse formulato. Il fatto che fosse empiricamente valida la relazione (5.2) indicò l'esistenza di una funzione di stato dipendente solo dagli stati iniziali e finali della trasformazione. Questo spinse alla teorizzazione dell'energia, quantità conservata, come funzione di stato.

Dal punto di vista operativo l'equazione (5.3) fornisce delle prescrizioni ben definite per la misura della variazione dell'energia interna e del calore. Isolando il sistema dal punto di vista termodinamico, si attua una trasformazione adiabatica ed il lavoro svolto dal, o sul, sistema corrisponde alla variazione della sua energia. Nel caso in cui la trasformazione non sia adiabatica la differenza tra lavoro e variazione dell'energia è il calore, perso o acquisito dal sistema. Il calore così definito ha tutte le caratteristiche discusse in precedenza. Ad esempio, l'acquisizione di 4.1855 J di calore innalza di 1 grado centigrado 1 g di acqua alla pressione atmosferica.

5.3 Espansione libera

Il Primo Principio della Termodinamica indica l'esistenza di una funzione di stato, l'energia interna U , che caratterizza lo stato di un sistema termodinamico. Per un gas ideale l'energia interna è data dall'Eq. (3.30)

$$\langle U \rangle = s \frac{1}{2} n R T$$

dove s è il numero di gradi di libertà delle molecole del gas e n il numero di moli che formano il gas.

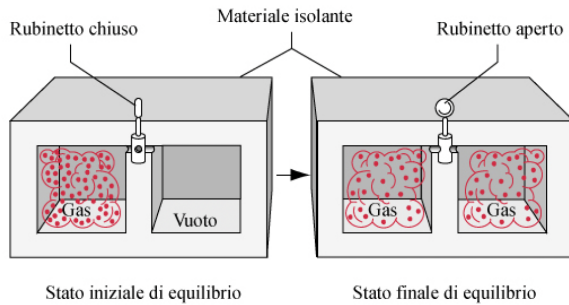


Figura 5.3:

V_2 in cui è stato fatto il vuoto. L'apparato è termodinamicamente isolato dall'ambiente. La temperatura del gas nel compartimento è misurata, poi si apre il rubinetto e il gas fluisce anche nel compartimento in cui si è fatto il vuoto. L'espansione non è quasi-statica perché avviene in tempi molto brevi. Dopo un certo tempo si raggiunge l'equilibrio termodinamico in cui il gas occupa un volume $V = V_1 + V_2$, e si misura nuovamente la temperatura.

Secondo le previsioni del Primo Principio della Termodinamica (5.3), il valore della temperatura non dovrebbe essere cambiato perché il valore dell'energia interna non è cambiato. L'isolamento termico non permette scambio di calore quindi $Q = 0$. Inoltre il gas non ha fatto lavoro, $W = 0$, perché l'espansione non ha contrastato alcuna forza, o meglio pressione, per questo si chiama espansione libera. Quest'ultima affermazione può anche essere espressa dicendo che le forze esterne che agiscono sul sistema sono equilibrate dal contenitore rigido e il loro punto di applicazione non viene modificato dall'espansione del gas.

L'esperimento è molto difficile perché le ipotesi che definiscono il gas ideale (vedi Sez. 3.2) non sono ben rispettate da un gas reale. Le misure indicano un lieve decremento della temperatura. Questo è dovuto al fatto che in gas ad alta pressione, a parità di volume, le distanze medie tra le molecole sono tali che la reciproca attrazione non è più trascurabile. Diminuendo la pressione la differenza di temperatura si fa sempre più piccola, ed estrapolando a $P \rightarrow 0$ la differenza si annulla.

L'esperimento dell'espansione libera conferma la previsione fatta dalla teoria cinetica dei gas: l'energia di un gas ideale dipende solo dalla temperatura, Eq. (3.30). Infatti, $\Delta U = 0$ nella trasformazione e il valore della temperatura è rimasto uguale, mentre quelli del volume e della pressione sono cambiati, indipendentemente dal valore dei volumi riempiti. Dato che si possono cambiare a piacere i valori del volume, e della pressione, senza che il valore di U ne sia modificato, U non può dipendere da queste due quantità.

Nel gas ideale abbiamo trascurato l'interazione tra le molecole. Nel momento questa dovesse diventare importante l'espressione dell'energia del gas non sarebbe più data dall'Eq.(3.30) ma conterrebbe anche termini che dipendono dalla pressione o dal volume, gli altri parametri che, per un valore fissato della massa, definiscono lo stato del sistema.

La verifica che per un gas ideale l'energia interna dipende solo dalla temperatura fu fatta da Joule in un esperimento di **espansione libera** di un gas. La schema dell'esperimento è mostrato nella Fig. 5.3. Si tratta di un gas contenuto in un compartimento di volume V_1 collegato con una valvola ad un altro compartimento di volume

5.4 Capacità termiche

Applichiamo il Primo Principio (5.3) alle definizioni di capacità termica a volume e pressione costante date dalle equazioni (4.11).

Per quanto riguarda la capacità termica a volume costante, dato che il lavoro è nullo, abbiamo

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} . \quad (5.5)$$

Per un gas ideale l'espressione dell'energia interna è data dall'Eq. (3.30) quindi

$$C_V^{\text{ideale}} = \frac{d}{dT} \left(s \frac{1}{2} n R T \right) = s \frac{1}{2} n R , \quad (5.6)$$

con $s = 3, 5, 7$ per gas monoatomici, biatomici o biatomici vibrazionali, rispettivamente, come indicato nella Sez. 3.6.1.

Per la capacità termica a pressione costante, usando la (5.3), abbiamo che

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P = \frac{dU}{dT} + \left(\frac{\delta W}{\partial T} \right)_P = C_V + \left(\frac{\delta W}{\partial T} \right)_P , \quad (5.7)$$

che conferma $C_P > C_V$ come avevamo già previsto in forma più intuitiva.

Sappiamo che a il lavoro a pressione costante è $(\delta W)_P = P dV$ e può essere collegato al cambiamento della temperatura usando un'equazione di stato. Per i gas ideali abbiamo che

$$PV = nRT ,$$

e prendendo i differenziali di entrambe le parti dell'equazione

$$dPV + PdV = nR dT .$$

A pressione costante $dP = 0$, quindi il lavoro è

$$(\delta W)_P = PdV = nR dT ,$$

espressione che inserita nella (5.7) dà

$$C_P^{\text{ideale}} = C_V^{\text{ideale}} + \frac{nRdT}{dT} = s \frac{1}{2} n R + nR = \left(s \frac{1}{2} + 1 \right) n R . \quad (5.8)$$

I calori specifici possono essere ottenuti da queste espressioni dividendo per la massa del sistema. Ovviamente, i calori specifici molari sono ottenuti dividendo per il numero di moli che compongono il sistema.

5.5 Diagrammi di stato

Lo stato di un sistema termodinamico è caratterizzato da pressione, volume e temperatura. Queste tre quantità non sono indipendenti ma sono legate tra loro da equazioni di stato, ad esempio $PV = nRT$ per il gas ideale. Risulta quindi conveniente rappresentare le trasformazioni termodinamiche di un sistema in un piano cartesiano i cui assi indicano i valori di due delle variabili.

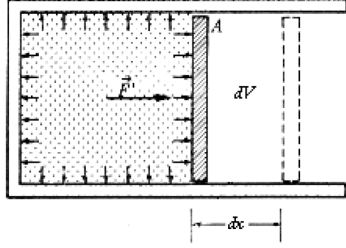


Figura 5.4:

Consideriamo un gas con una pressione maggiore di quella dell'ambiente in modo che si espanda in maniera quasi-statica. Il lavoro fatto dal gas per spostare il pistone di una quantità dx è dato da

$$\delta W = F dx = \mathcal{P} A dx = \mathcal{P} dV , \quad (5.9)$$

dove dV è l'incremento infinitesimo del volume del gas. Nel caso di una compressione dV sarebbe negativo indicando come negativo il lavoro fatto dal gas, secondo le convenzioni della tabella 5.1. Il lavoro totale fatto per una trasformazione dallo stato A allo stato B è fatto integrando

$$W = \int_{V_A}^{V_B} \mathcal{P}(V, T) dV , \quad (5.10)$$

la cui rappresentazione grafica, in un diagramma PV , indica che si tratta dell'area sottesa dalla curva che unisce A con B .

Questa espressione mette in evidenza la necessità di conoscere la dipendenza della pressione dalle altre variabili termodinamiche. Come già detto varie volte, il valore di W dipende dal percorso fatto per raggiungere lo stato B .

Una trasformazione a pressione costante è rappresentata nel piano PV come una linea orizzontale che unisce i punti A e B . In questo caso, il calcolo dell'integrale è immediato e si ha

$$W = \mathcal{P}(V_B - V_A) .$$

Considerando la relazione (5.4) del Primo Principio e l'espressione (5.9) del lavoro infinitesimo abbiamo che

$$\delta Q = \mathcal{P} dV + dU . \quad (5.11)$$

Nella trasformazione che abbiamo considerato dV e dU sono maggiori di zero. Se la trasformazione infinitesima viene fatta in senso contrario sia dV che dU cambiano di segno. Il cambio di segno avviene quindi anche nell'espressione dell'integrale il cui valore, ovviamente, cambia di segno. Per questo motivo le linee nei diagrammi PV sono orientate.

Questo fatto ha due conseguenze. La prima è che ogni trasformazione quasi-statica è reversibile. La seconda è legata alle trasformazioni cicliche.

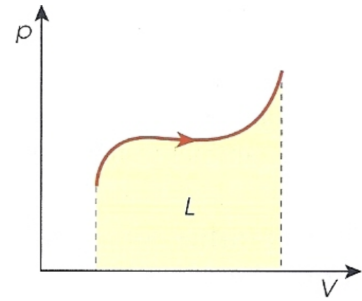


Figura 5.5:

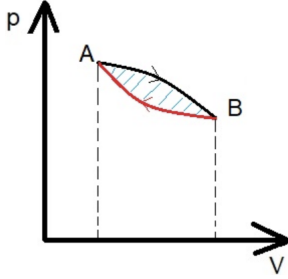


Figura 5.6:

Consideriamo una trasformazione ciclica come quella indicata dalla figura 5.6. Il gas passa dallo stato A allo stato B per la curva superiore e ritorna per la curva inferiore. Il lavoro totale fatto dal gas può essere espresso come

$$\mathcal{W} = \int_A^B \mathcal{P}^{\text{up}}(\mathcal{V}, T) d\mathcal{V} + \int_B^A \mathcal{P}^{\text{down}}(\mathcal{V}, T) d\mathcal{V} ,$$

dove “up” e “down” indicano le curve superiori ed inferiori, rispettivamente. I due integrali calcolano il valore delle aree sottese dalle due curve, ma il secondo integrale ha segno negativo per l'ordine degli estremi di integrazione. Quindi, il lavoro totale è la differenza tra le due aree che è rappresentata dall'area tratteggiata della figura. In questo caso il lavoro totale è positivo dato che l'area sottesa dalla curva superiore è maggiore di quella sottesa dalla curva inferiore. Se la trasformazione fosse stata fatta al contrario, passando prima dalla curva inferiore

e poi da quella superiore, il lavoro totale sarebbe lo stesso in valore assoluto, ma con segno negativo. Riassumendo: *in una trasformazione ciclica il lavoro è positivo se il ciclo è percorso in senso orario, e negativo se percorso in senso anti-orario.*

5.5.1 Trasformazioni quasi-statiche per un gas ideale

Consideriamo un gas ideale che faccia delle trasformazioni quasi-statiche dallo stato A allo stato B , rappresentati da due punti nel diagramma \mathcal{PV} .

Trasformazione a pressione costante, isobarica

Come già accennato, nel piano \mathcal{PV} questa trasformazione è rappresentata da una linea orizzontale.

Trasformazione a volume costante

Nel piano \mathcal{PV} è indicata da una linea verticale che unisce i due punti A e B .

Trasformazione a temperatura costante, isotermica

Conoscendo l'equazione di stato del gas ideale abbiamo che

$$\mathcal{P}(\mathcal{V}, T) = \frac{nRT}{\mathcal{V}} ,$$

e poiché tutti i termini del numeratore sono costanti, questa relazione indica, nel piano \mathcal{PV} , un ramo di iperbole.

Il lavoro fatto può essere calcolato come

$$\mathcal{W} = \int_A^B \mathcal{P}(\mathcal{V}, T) d\mathcal{V} = nRT \int_A^B \frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{V}} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} . \quad (5.12)$$

Dato che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura, nel caso che stiamo considerando, $dU = 0$, quindi, per il Primo Principio della Termodinamica si ha che $Q = \mathcal{W}$. Il valore del calore assorbito dal gas eguaglia quello del lavoro fatto dal gas espandendosi.

Trasformazione adiabatica

Consideriamo un'espansione quasi-statica di un gas ideale senza che nessuna quantità di calore venga scambiata con l'ambiente. L'assenza di scambio di calore viene indicata con l'aggettivo “adiabatica”. Il gas espandendosi fa lavoro e, per il Primo Principio della Termodinamica, l'energia interna del sistema diminuisce della stessa quantità.

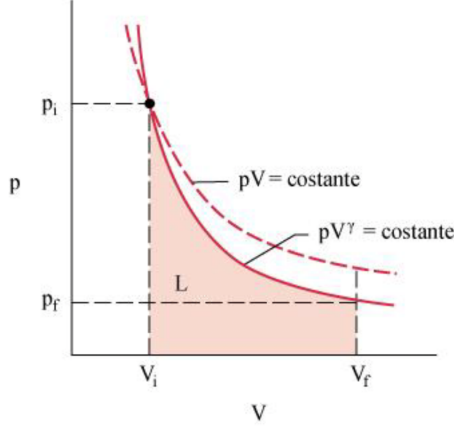


Figura 5.7:

Dato che l'energia interna dipende dalla temperatura, una diminuzione dell'energia interna, implica una diminuzione della temperatura. Nel piano $\mathcal{P}\mathcal{V}$ la curva risulta essere più ripida di quella di un'isoterma, come indicato dalla Fig. 5.7. Questo perché la temperatura decresce e, a parità di volume,

$$\mathcal{P}_f(\mathcal{V}_f, T_f) = n R T_f \frac{1}{\mathcal{V}_f}$$

diventa più piccola se T_f è più piccola.

Per calcolare il lavoro fatto dal sistema in questa trasformazione, non è sufficiente usare l'equazione di stato dei gas perfetti, perché T cambia valore durante la trasformazione. Per ottenere la relazione tra \mathcal{P} e \mathcal{V} che desideriamo usiamo il Primo Principio, Eq. (5.4), che nel caso di trasformazione adiabatica è

$$\delta Q = dU + \mathcal{P}d\mathcal{V} = 0 .$$

Usiamo la definizione dell'Eq. (5.5)

$$dU = C_V dT ,$$

e quindi otteniamo

$$C_V dT + \mathcal{P}d\mathcal{V} = 0 . \quad (5.13)$$

Possiamo ottenere dT dall'equazione di stato dei gas ideali $\mathcal{P}\mathcal{V} = nRT$. Calcoliamo il differenziale di entrambi i membri dell'equazione

$$\mathcal{P}d\mathcal{V} + \mathcal{V}d\mathcal{P} = n R dT .$$

Moltiplichiamo i due termini dell'equazione per C_V e sostituiamo il risultato della (5.13) per eliminare dT , otteniamo

$$C_V \mathcal{P}d\mathcal{V} + C_V \mathcal{V}d\mathcal{P} = C_V n R dT = n R C_V \left(-\frac{\mathcal{P}d\mathcal{V}}{C_V} \right) = n R (-\mathcal{P}d\mathcal{V}) ,$$

e riarrangiando

$$(C_V + nR) \mathcal{P}d\mathcal{V} + C_V \mathcal{V}d\mathcal{P} = 0 .$$

Dato che $C_P = C_V + nR$ questa equazione può essere riscritta, dividendo ogni termine per $C_V \mathcal{P}\mathcal{V}$, e si ottiene

$$\frac{C_P}{C_V} \frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{V}} + \frac{d\mathcal{P}}{\mathcal{P}} = 0 .$$

Normalmente, per comodità di scrittura, si definisce $\gamma \equiv C_P/C_V$. Integrando l'equazione precedente otteniamo

$$\gamma \ln \mathcal{V} + \ln \mathcal{P} = \text{cost} \quad \text{o} \quad \ln \mathcal{P}\mathcal{V}^\gamma = \text{cost}$$

quindi

$$\mathcal{P}\mathcal{V}^\gamma = \text{cost} \implies T\mathcal{V}^{\gamma-1} = \text{cost} \quad , \quad (5.14)$$

dove nell'ultimo passaggio ho usato l'equazione di stato dei gas ideali.

Usiamo questa equazione per calcolare il lavoro fatto dal gas durante la trasformazione dallo stato A allo stato B . Supponendo che tutte le variabili dello stato A siano note, conosciamo il valore della costante dell'equazione (5.14)

$$\text{cost} \equiv \mathcal{K} = \mathcal{P}_A \mathcal{V}_A^\gamma \quad .$$

Il lavoro fatto è

$$\begin{aligned} \mathcal{W} = \int_{\mathcal{V}_A}^{\mathcal{V}_B} \mathcal{P} d\mathcal{V} &= \int_{\mathcal{V}_A}^{\mathcal{V}_B} \mathcal{K} \mathcal{V}^{-\gamma} d\mathcal{V} = \mathcal{K} \left[\frac{\mathcal{V}^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_{\mathcal{V}_A}^{\mathcal{V}_B} \\ &= \frac{\mathcal{K}}{\gamma-1} \left(\frac{1}{\mathcal{V}_A^{\gamma-1}} - \frac{1}{\mathcal{V}_B^{\gamma-1}} \right) = \frac{1}{\gamma-1} (\mathcal{P}_A \mathcal{V}_A - \mathcal{P}_B \mathcal{V}_B) \quad . \end{aligned} \quad (5.15)$$

Capitolo 6

Secondo Principio della Termodinamica

6.1 Calore, lavoro ed entropia

Il Primo Principio indica che calore e lavoro sono due meccanismi differenti per scambiare energia tra sistemi termodinamici. Queste due modalità non sono del tutto equivalenti. Mentre il calore produce una modifica dell'entropia del sistema, il lavoro invece non lo fa. Questa differenza è la sorgente di tutto quanto fa parte del Secondo Principio della Termodinamica nelle sue varie formulazioni, di cui due di quelle tradizionali sono state presentate nella Sez. 2.5.

Quando si fa un lavoro su un sistema, le particelle che lo compongono si muovono in maniera coerente. Questo significa che il moto di ognuna di loro è modificato da una velocità che è uguale per tutte in modulo e agisce nella stessa direzione. Ad esempio, muovendo un pistone dell'alto verso il basso, tutte le molecole che compongono il pistone si muovono coerentemente, abbassandosi. Anche il moto delle molecole del fluido compresso dal pistone si modifica coerentemente, dato che i punti in cui le forze esterne sono applicate si muovono coerentemente. Il moto coerente non aumenta, e nemmeno diminuisce, il numero delle configurazioni microscopiche accessibili al sistema, e quindi non ne modifica l'entropia. Nel sistema modello a due stati del Cap. 2, è come se si aggiungesse alle energie $\pm\epsilon$ di ogni stato la stessa quantità ΔE . L'energia totale è modificata, ma non il numero di stati accessibili.

Il discorso è diverso se l'energia del sistema è modificata scambiando calore. In questo caso, si agisce sul moto incoerente delle molecole aumentando, o diminuendo, la loro energia cinetica. Questo cambia il numero degli stati accessibili, e quindi l'entropia del sistema.

Elenco alcune conseguenze di questa differenza.

- Ogni tipo di lavoro è liberamente convertibile in lavoro meccanico e viceversa, perché non si modifica il valore dell'entropia. Questa affermazione è vera in assenza di forze dissipative. Un motore elettrico ideale, senza attrito meccanico, o senza effetto Joule della resistenza, è un apparato che converte lavoro elettrico in meccanico. Analogamente, un generatore ideale converte lavoro meccanico in elettrico. Poiché tutti i tipi di lavoro sono liberamente convertibili, sono termodinamicamente equivalenti.
- È possibile trasformare completamente il lavoro in calore, ma non è possibile trasformare tutto il calore in lavoro. Una **macchina termica** è un sistema soggetto ad un insieme di trasformazioni cicliche, il cui compito è quello di produrre lavoro assorbendo calore. Nel funzionamento ciclico, il sistema *macchina termica* si riporta allo stato iniziale dopo ogni ciclo. Questo significa che tutte le funzioni di stato ritornano al loro valore iniziale. Questo vale per l'energia interna U e anche

per l'entropia $S = k_B \sigma$ (Eq. 2.12). Se la macchina assorbisse calore e producesse solo lavoro, non potrebbe mai ritornare al suo stato iniziale perchè l'aumento del valore dell'entropia dovuto all'assorbimento di calore non sarebbe compensato dal lavoro fatto, dato che quest'ultimo modifica l'energia interna ma non l'entropia. Per poter riportare il sistema al suo stato iniziale, è necessario che la macchina emetta calore nell'ambiente in modo da ridurre il valore dell'entropia.

È evidente quindi la validità della formulazione di Kelvin-Planck del Secondo Principio della Termodinamica:

“È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la produzione di lavoro a spese del calore prelevato da un'unica sorgente.”

6.2 Ciclo di Carnot

6.2.1 Temperatura assoluta

Per chiarire meglio i punti presentati nella sezione precedente, considereremo una macchina termica ideale. Questo vuol dire che tutte le trasformazioni sono di tipo quasi-statico e reversibili, e che non sono presenti forze di tipo dissipativo.

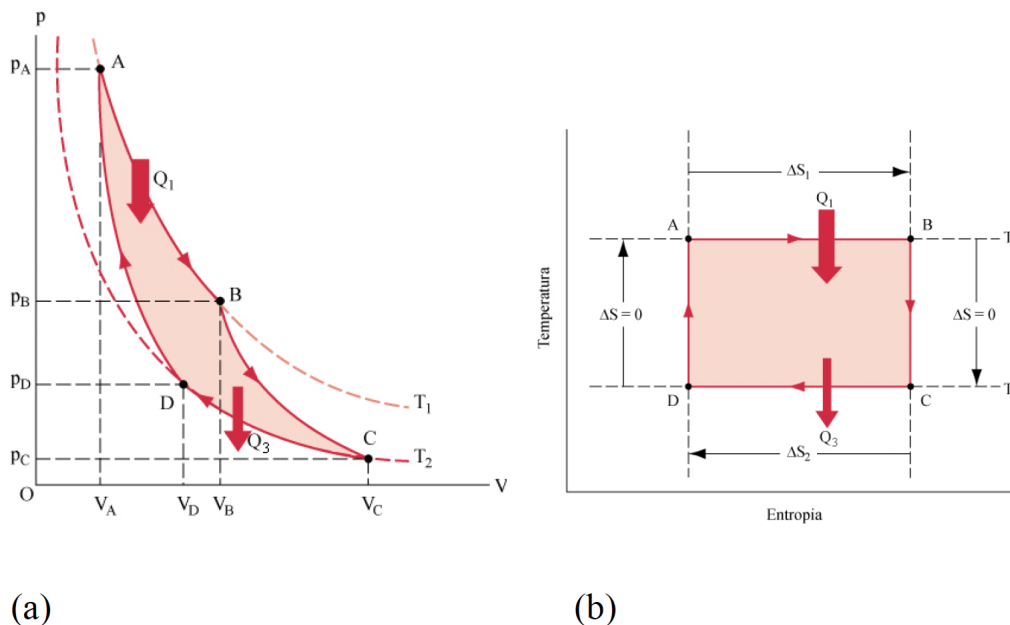


Figura 6.1: Ciclo di Carnot nei piani PV e TS .

Per esemplificare la situazione, consideriamo un gas ideale soggetto a quello che viene chiamato **Ciclo di Carnot**. La sequenza di trasformazioni di questo ciclo è quella di due isoterme e due adiabatice. Una rappresentazione grafica del Ciclo di Carnot, nel piano PV , è mostrata nella parte (a) della Fig. 6.1. Il sistema, inizialmente caratterizzato dalla pressione P_A e dal volume V_A , compie una espansione isoterma, assorbendo il calore $|Q_1|$ e portandosi ad una pressione P_B e volume V_B . A questo punto, effettua

una trasformazione adiabatica fino a raggiungere i valori di pressione e volume \mathcal{P}_C e \mathcal{V}_C . Si compie quindi una compressione isoterma alla temperatura $T_2 < T_1$, rilasciando il calore $|Q_3|$ per portarsi alla pressione \mathcal{P}_D e al volume \mathcal{V}_D . Il ciclo si chiude con una trasformazione adiabatica.

Dal Primo Principio della Termodinamica, Eq. (5.3), abbiamo che il lavoro svolto nel ciclo è

$$\mathcal{W} = Q_1 + Q_3 = |Q_1| - |Q_3| \quad .$$

Supponiamo che il sistema sia composto da un gas ideale e consideriamo le espressioni del lavoro per trasformazioni isoterme, (5.12), e adiabatiche, (5.14). Per le trasformazioni termodinamiche del ciclo di Carnot abbiamo che

$$A \rightarrow B \quad : \quad Q_1 = \mathcal{W}_1 = n R T_1 \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} \quad , \quad (6.1)$$

$$B \rightarrow C \quad : \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{\mathcal{V}_C}{\mathcal{V}_B} \right)^{\gamma-1} \quad , \quad (6.2)$$

$$C \rightarrow D \quad : \quad Q_3 = \mathcal{W}_3 = -n R T_2 \ln \frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C} \quad , \quad (6.3)$$

$$D \rightarrow A \quad : \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_D} \right)^{\gamma-1} \quad . \quad (6.4)$$

$$(6.5)$$

La (6.1) e la (6.3) pongono $Q = \mathcal{W}$ perché l'energia interna del sistema non cambia in una trasformazione a temperatura costante: $\Delta U = Q - \mathcal{W} = 0$. Considerando (6.2) e (6.4) abbiamo che

$$\left(\frac{\mathcal{V}_C}{\mathcal{V}_B} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_A} \right)^{\gamma-1} \implies \frac{\mathcal{V}_C}{\mathcal{V}_D} = \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A} \quad . \quad (6.6)$$

Dividendo la (6.1) per la (6.3) otteniamo

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \frac{n R \ln \frac{\mathcal{V}_B}{\mathcal{V}_A}}{-n R \ln \frac{\mathcal{V}_D}{\mathcal{V}_C}} = \frac{T_1}{T_2} \quad . \quad (6.7)$$

dove abbiamo usato la (6.6).

Questa relazione, che permette di ottenere il rapporto tra due temperature misurando il rapporto tra calore acquisito ed emesso da una macchina termica reversibile, è stata ottenuta ipotizzando che il sistema sia composto da un gas ideale. In realtà questa proprietà è più generale, non strettamente legata all'uso di un gas ideale.

Consideriamo una trasformazione reversibile tra due temperature t_1 e t_2 misurate con le definizioni operative, quindi basate sull'uso di termometri, presentate nella Sez. 4.2. Mostro nell'Appendice 6.7 che la sola ipotesi della reversibilità del ciclo termodinamico è sufficiente perché il rapporto tra la quantità di calore Q_1 rilasciata alla temperatura t_1 e la quantità Q_2 acquisita alla temperatura t_2 sia proporzionale al rapporto di una funzione universale θ delle due temperature

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)} \quad . \quad (6.8)$$

Poiché la definizione delle temperature è empirica non è possibile conoscere θ . D'altra parte, visto che questa definizione di temperatura è puramente operativa, possiamo direttamente utilizzare θ al posto di t . Questa definizione della temperatura, determinata a meno di un fattore moltiplicativo arbitrario, non dipende dall'uso di un termometro, e, inoltre, è anche indipendente dalle proprietà termiche del

materiale con cui è costituita la macchina termica, e dal tipo di ciclo effettuato: è valida per ogni macchina reversibile. Basta definire il valore di una delle due temperature per ottenere quello dell'altra, misurando la quantità di calore emessa e acquisita. Per questo motivo viene definita **temperatura assoluta**. Misure di temperatura, basate sul rapporto dei calori scambiati, sono l'unico metodo per misurare temperature vicine allo zero assoluto dove non possono operare termometri a gas perché non esistono sostanze in fase gassosa a queste temperature.

L'equazione (6.7) indica che, nel caso in cui la sostanza che fa la trasformazione reversibile sia un gas ideale, si ha $\theta(t_1) = T_1$ e $\theta(t_2) = T_2$, dove T è la temperatura che abbiamo usato nel Cap. 3 per ottenere l'equazione di stato gas ideali. Questa è la temperatura che è legata alla temperatura fondamentale τ dell'equazione (2.14) dalla costante di Boltzmann, che dal punto di vista operativo definisce il fattore moltiplicativo arbitrario della temperatura assoluta.

Infatti, la definizione della temperatura assoluta T è frutto di una convenzione basata su un accordo fatto nel 1954 nella 10^a Conferenza generale dei pesi e delle misure quando è stato stabilito che il punto triplo dell'acqua (vedi la Sez. 4.7) si trova a 273.16 K. Questa temperatura è solo 0.01 K maggiore di quella del punto di congelamento dell'acqua alla pressione atmosferica, ma il punto triplo è sperimentalmente meglio definito del punto di congelamento.

Anche questa misura è affetta da incertezze sistematiche legate alla presenza di diversi isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno presenti nell'acqua, soprattutto ²H (deuterio) e ¹⁷O. La definizione di T è legata a quella della temperatura fondamentale τ dalla costante di Boltzmann k_B , e quindi, nella 26^a conferenza generale dei pesi e delle misure, tenutasi nel 2018, si è preferito definire la temperatura assoluta in termini di k_B . Il K è stato definito come la differenza di temperatura termodinamica corrispondente a k_B . Questa definizione è stata possibile solo recentemente perché il valore di questa costante, misurato con differenti tecniche, non era sufficientemente stabile. Misure più precise ed accurate assegnano, oggi, a k_B il valore $1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Usando questa definizione di T con termometri a ciclo di Carnot si ha che nel punto triplo dell'acqua $T = 273.16$ K, e che nel punto di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica $T = 373.15$ K, relazionandosi alle altre scale termometriche come indicato nella Sez. 4.2.

L'eq. (6.7) implica che per $Q_1 = 0$ si ha $T = 0$ K. Questo fatto prevede l'esistenza di una temperatura definita come **zero assoluto**. Dal punto di vista termodinamico, a questa temperatura, il ciclo termico non rilascia alcun calore alla sorgente fredda, quindi le trasformazioni isoterme si comportano come quelle adiabatiche. Come vedremo nel prossimo capitolo, la fenomenologia delle basse temperature è molto complessa perché i fenomeni legati alla meccanica quantistica sono molto importanti.

6.2.2 Entropia macroscopica

L'espressione (6.7) può essere usata per scrivere che

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_3|}{T_2} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_2} = 0$$

dove nella seconda espressione ho usato le convenzioni della Tab. 5.1 per la quale Q_1 e Q_3 hanno segno opposto. Questa espressione si riferisce ad un ciclo termodinamico reversibile che opera tra due serbatoi di calore, dove $Q_3 < 0$ indica la quantità di calore che il sistema cede al serbatoio con temperatura T_2 , e $Q_1 > 0$ quella che il sistema acquisisce dal serbatoio con tem-

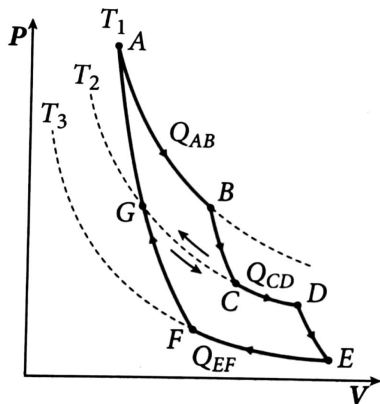


Figura 6.2:

peratura T_1 . Questa espressione può essere generalizzata per trattare cicli reversibili che operano con un numero di serbatoi termici maggiore di due.

Ad esempio, nella Figura 6.2 è rappresentato sul piano \mathcal{PV} un ciclo operante tra tre differenti temperature. Le linee tratteggiate indicano curve di trasformazioni isoterme. Il ciclo totale può essere descritto come costituito da due cicli di Carnot separati, uno operante tra T_1 e T_2 , ed il secondo operante tra T_2 e T_3 .

Per ciclo $ABCGA$ che opera tra T_1 e T_2 possiamo scrivere

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CG}}{T_2} = 0 \quad .$$

Nel ciclo $GDEFG$ il calore acquisito dal serbatoio a temperatura T_2 è $Q_{GC} + Q_{CD}$. Applicando l'espressione (6.7) a questo ciclo abbiamo

$$\frac{(Q_{GC} + Q_{CD})}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} = 0 \quad .$$

Unendo questi due risultati, e considerando che $Q_{CD} = -Q_{DC}$ abbiamo, per tutto il ciclo $ABCDEFGA$,

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CG}}{T_2} + \frac{(-Q_{CG} + Q_{CD})}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} = \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} = 0 \quad ,$$

che indica che la somma di tutti i rapporti tra calore scambiato e temperatura del serbatoio è nulla. Questo risultato è valido perchè tutte le trasformazioni del ciclo sono reversibili. Nel caso in cui anche solo una delle trasformazioni non fosse reversibile al posto dell'uguaglianza ci sarebbe il segno di minore.

Questo risultato può essere generalizzato dividendo qualsiasi ciclo reversibile in N parti in ognuna delle quali opera un ciclo reversibile di Carnot che scambia calore con un serbatoio termodinamico a diversa temperatura T (vedi Fig. 6.3). Indicando con T_i la temperatura di ogni serbatoio e con Q_i la quantità di calore scambiata possiamo scrivere

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad .$$

Consideriamo il caso in cui le temperature tra le varie isoterme cambino con continuità ed il calore scambiato in ogni trasformazione sia δQ . In questo caso, si ha $N \rightarrow \infty$ e la somma precedente si trasforma in un integrale

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad , \quad (6.9)$$

dove T non è costante ma cambia valore in ogni punto del ciclo. Questa espressione, valida solo per cicli reversibili, indica che l'integrale

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

non dipende dal percorso fatto dalle trasformazioni per andare da un punto A ad un punto B del ciclo reversibile. Dal punto di vista logico la prova di questo fatto è analoga a quella presentata nella Sez. 5.2 quando abbiamo mostrato che l'energia interna del sistema è una funzione di stato. In analogia, possiamo affermare che $\delta Q/T$ è una funzione di stato che definiamo come:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad . \quad (6.10)$$

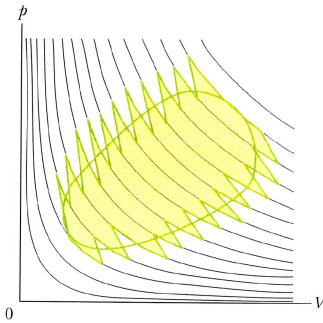


Figura 6.3:

Per il Primo Principio della Termodinamica, Eq. (5.4), si ha che

$$dU = \delta Q - \delta W = T d\mathbb{S} - \mathcal{P} d\mathcal{V} . \quad (6.11)$$

Nella parte sinistra di questa uguaglianza ci sono due quantità che non sono differenziali esatti, mentre nella parte destra ci sono solo differenziali esatti. Le variabili \mathbb{S} e \mathcal{V} sono quantità estensive, mentre \mathcal{P} e T sono intensive (vedi la Sez. 1.2). Dato che matematicamente possiamo scrivere

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbb{S}} \right)_{\mathcal{V}} d\mathbb{S} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathbb{S}} d\mathcal{V} \quad (6.12)$$

confrontando la relazione (6.11) con la (6.12) possiamo identificare

$$\mathcal{P} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathbb{S}} , \quad (6.13)$$

e

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbb{S}} \right)_{\mathcal{V}} \implies \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial \mathbb{S}}{\partial U} \right)_{\mathcal{V}} . \quad (6.14)$$

Questo è il punto cruciale in cui la descrizione microscopica presentata nel Cap. 2 e quella macroscopica della Termodinamica si uniscono. Confrontando l'espressione dell'entropia dell'Eq. (2.15) e la (6.14) si può affermare che

la funzione di stato \mathbb{S} è l'entropia microscopica $S \equiv k_B \sigma$.

$$\boxed{d\mathbb{S} \equiv \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}} = k_B \sigma = k_B (d \ln w) \equiv dS} . \quad (6.15)$$

Strettamente parlando, l'espressione (6.15) definisce la variazione di entropia. Questo significa che l'entropia è definita a meno di una costante il cui valore verrà determinato dal Terzo Principio della Termodinamica. Il Secondo Principio si limita a considerare variazioni dell'entropia.

La rappresentazione del ciclo di Carnot nel piano TS è mostrata nel grafico (b) della Fig. 6.1. Nelle trasformazioni isoterme si ha acquisizione, o rilascio di calore, quindi $\Delta S \neq 0$. Invece nelle trasformazioni adiabatiche non c'è scambio di calore quindi $\Delta S = 0$.

6.2.3 Entropia di alcuni sistemi termodinamici

Consideriamo sempre trasformazioni reversibili e utilizziamo il Primo Principio della Termodinamica (5.4)

$$\delta Q = dU + \delta W ,$$

e quindi esprimiamo la variazione infinitesima dell'entropia come

$$dS = \frac{dU + \delta W}{T} .$$

Se è nota l'espressione di U in funzione delle variabili T , \mathcal{V} o \mathcal{P} , in altre parole se è nota un'equazione di stato del sistema, l'espressione precedente può essere integrata. Qui sotto presento risultati per alcuni sistemi per i quali è nota l'equazione di stato.

Entropia di un corpo rigido

In questo caso, possiamo usare la definizione di calore specifico (4.10) e il fatto che il lavoro su un corpo rigido sia nullo. Quindi

$$dU = Mc_V dT \quad ; \quad \delta\mathcal{W} = 0 \quad ,$$

dove M è la massa del sistema. La variazione di entropia da uno stato A ad uno stato B è

$$\Delta S(A \rightarrow B) = \int_A^B \frac{Mc_V dT}{T} = Mc_V \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Entropia di un gas ideale

Consideriamo un gas ideale composto da n moli. Per la definizione di capacità termica molare, e usando l'equazione di stato, abbiamo che

$$dU = nC_V dT \quad ; \quad \delta\mathcal{W} = \mathcal{P}d\mathcal{V} = \frac{nRT}{\mathcal{V}} d\mathcal{V} \quad ,$$

quindi, la variazione di entropia da uno stato A ad uno stato B è

$$\begin{aligned} \Delta S(A \rightarrow B) &= \int_A^B \frac{1}{T} \left(nC_V dT + \frac{nRT}{\mathcal{V}} d\mathcal{V} \right) = \int_A^B \frac{nC_V dT}{T} + \int_A^B \frac{nR d\mathcal{V}}{\mathcal{V}} \\ &= nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad . \end{aligned} \quad (6.16)$$

6.3 Irreversibilità

I risultati della sezione precedente sono stati ottenuti per trasformazioni reversibili. Queste sono trasformazioni di tipo ideale, molto utili per comprendere il comportamento delle variabili usate in Termodinamica, ma poco realistiche. Le trasformazioni dei sistemi reali non sono totalmente reversibili, e le indicherò come irreversibili. Ovviamente certe situazioni sperimentali si avvicinano molto al caso ideale. Qui sotto menziono alcune sorgenti di irreversibilità, che nel caso ideale sono considerate assenti.

- Parte del lavoro è convertito in calore a causa dell'attrito.
- Parte del calore in entrata passa direttamente al serbatoio con temperatura inferiore senza entrare nel processo del ciclo termodinamico.
- Il gas si può espandere in maniera irreversibile senza fare alcun lavoro, come nell'espansione libera nel vuoto.

6.3.1 Efficienza delle macchine termiche ideali

Per valutare le conseguenze dei processi irreversibili sul funzionamento delle macchine termiche, è utile definire il concetto di efficienza di una macchina termica. In generale, questa quantità è definita come il rapporto tra \mathcal{W} , il lavoro effettuato dalla macchina nel ciclo termodinamico, e Q_{ass} , tutto il calore assorbito dalla macchina

$$\eta \equiv \frac{\mathcal{W}}{Q_{\text{ass}}} \quad . \quad (6.17)$$

Consideriamo il ciclo termodinamico reversibile di una macchina che opera esclusivamente **tra due sorgenti**. Il calore acquisito è indicato con Q_1^{rev} , ed è assorbito unicamente dalla sorgente calda a temperatura costante T_1 . Il calore emesso, indicato con $Q_2^{\text{rev}} = -|Q_2^{\text{rev}}|$, è rilasciato ad una temperatura

costante T_2 . La macchina di Carnot è una macchina di questo tipo. Calcoliamo il lavoro svolto da questa macchina utilizzando il Primo Principio della Termodinamica, Eq. (5.3), e considerando che in una trasformazione ciclica $\Delta U = 0$,

$$\mathcal{W}^{\text{rev}} = Q_1^{\text{rev}} + Q_2^{\text{rev}} = Q_1^{\text{rev}} - |Q_2^{\text{rev}}| = \left[1 - \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right] Q_1^{\text{rev}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1^{\text{rev}} , \quad (6.18)$$

dove ho usato la relazione (6.7). L'efficienza di questa macchina termica è

$$\eta^{\text{rev}} = \frac{\mathcal{W}^{\text{rev}}}{Q_1^{\text{rev}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} . \quad (6.19)$$

Abbiamo già chiarito che la relazione (6.7) è valida per ogni macchina reversibile poiché è stata ottenuta usando soltanto funzioni di stato, quindi senza alcuna ipotesi sul percorso del ciclo. Ne risulta che *tutte le macchine termiche reversibili che operano tra due sorgenti di calore a temperatura costante hanno la stessa efficienza*. Dalla (6.19) risulta che l'efficienza di una macchina aumenta quanto più grande è la differenza di temperatura delle sorgenti tra cui opera.

6.3.2 Efficienza delle macchine termiche reali

Nelle macchine reali, i processi di irreversibilità riducono l'efficienza. Consideriamo una macchina che svolga un ciclo termodinamico in cui ci siano sorgenti di irreversibilità. Supponiamo che la macchina acquisisca ed emetta calore tra due sorgenti, ognuna di queste operazioni è svolta a temperatura costante. Parte di Q_1^{irr} , il calore acquisito a temperatura T_1 , è dispersa in processi irreversibili. A parità di temperature T_1 e T_2 abbiamo quindi che

$$Q_1^{\text{irr}} - |Q_2^{\text{irr}}| - I = Q_1^{\text{rev}} - |Q_2^{\text{rev}}| , \quad (6.20)$$

dove $I > 0$ è la quantità di calore dispersa irreversibilmente. Supponiamo che le due macchine che stiamo considerando acquisiscano dalla sorgente a temperatura T_1 la stessa quantità di calore, $Q_1^{\text{irr}} = Q_1^{\text{rev}}$. Dividendo la (6.20) per questa quantità, abbiamo che

$$\frac{Q_1^{\text{irr}} - |Q_2^{\text{irr}}|}{Q_1^{\text{irr}}} = \frac{\mathcal{W}^{\text{irr}}}{Q_1^{\text{irr}}} = \eta^{\text{irr}} < \frac{Q_1^{\text{rev}} - |Q_2^{\text{rev}}|}{Q_1^{\text{rev}}} = \frac{\mathcal{W}^{\text{rev}}}{Q_1^{\text{rev}}} = \eta^{\text{rev}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} . \quad (6.21)$$

Il lavoro svolto dalla macchina reale è quello che si ottiene dalla differenza tra i valori del calore acquisito ed emesso. L'equazione precedente indica che l'efficienza di una macchina reale è sempre inferiore a quella ottenibile da una macchina reversibile che opera tra le stesse sorgenti di calore. Questo risultato ottenuto considerando macchine che operano tra due sole sorgenti di calore può essere generalizzato considerando macchine che acquisiscono ed emettono calore a differenti temperature. La dimostrazione si può ottenere sezionando il ciclo termodinamico in un numero crescente di cicli di Carnot, così come abbiamo fatto nella Sezione 6.2.2 per definire l'entropia macroscopica come funzione di stato.

6.4 Entropia e irreversibilità

Dall'equazione (6.21) otteniamo

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow 0 \geq \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} , \quad (6.22)$$

dove, nella diseuguaglianza, il segno di uguale è valido nel caso di cicli totalmente reversibili.

Generalizzando il discorso per un numero N di sorgenti, e considerando i segni di Q , positivi per calori assorbiti e negativi per quelli rilasciati nell'ambiente, abbiamo che

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \implies \oint \frac{\delta Q_i}{T} \leq 0 .$$

Consideriamo il caso del ciclo rappresentato nella Fig. 6.4.

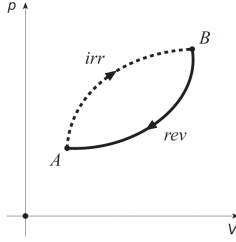


Figura 6.4:

$$\oint \frac{\delta Q_i}{T} = \int_{A(\text{irr})}^B \frac{\delta Q_i}{T} + \int_{B(\text{rev})}^A \frac{\delta Q_i}{T} < 0 .$$

La trasformazione tra A e B non è reversibile, mentre lo è quella tra B e A , quindi la variazione di entropia può essere espressa come

$$\int_{A(\text{irr})}^B \frac{\delta Q_i}{T} + S(A) - S(B) < 0 .$$

In una trasformazione irreversibile l'integrale di $\delta Q/T$ fornisce un valore inferiore al cambiamento di entropia, ovvero

$$S(B) - S(A) > \int_{A(\text{irr})}^B \frac{\delta Q_i}{T} .$$

In un sistema isolato, che quindi non scambia calore con l'esterno, $\delta Q = 0$ e conseguentemente

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

dove il segno di uguale vale solo se la trasformazione è reversibile. Anche considerando la definizione macroscopica dell'entropia ritroviamo il risultato dedotto nella Sezione 2.4 usando la definizione microscopica dell'entropia: **l'entropia di un sistema isolato non può diminuire.**

Entropia di una espansione libera

Consideriamo la trasformazione compiuta da un gas ideale in una espansione libera adiabatica, come quella descritta nella Sezione 5.3. In questo caso, come indicato in quella sezione, i valori dell'energia interna e della temperatura rimangono identici a quelli dello stato iniziale. Durante l'espansione il gas non può essere descritto in termini di temperatura ed energia interna perché la trasformazione non passa per stati di equilibrio termodinamico. In questa trasformazione non c'è calore assorbito o rilasciato, quindi si potrebbe pensare che non ci sia variazione dell'entropia, ma questo è sbagliato. La variazione di entropia non può essere stimata da $\delta Q/T$ perché questo processo non è reversibile. Nemmeno la temperatura T può essere definita durante il processo. D'altra parte poiché l'entropia è una funzione di stato la variazione di entropia $S_2 - S_1$ può essere calcolata usando qualsiasi trasformazione reversibile che colleghi i due stati, iniziale e finale. Ad esempio, possiamo considerare una trasformazione isoterma che faccia espandere il gas dal volume iniziale V_1 a quello finale V_2 . Poiché, per questa trasformazione reversibile, la temperatura è costante, la variazione di entropia è Q/T dove Q è la quantità di calore assorbita per espandere il gas. Dato che la temperatura non cambia anche l'energia interna non cambia, quindi il valore del calore assorbito è uguale a quello del lavoro fatto:

$$Q = W = \int_1^2 p dV = n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La variazione di entropia quindi è

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Si ottiene lo stesso risultato integrando l'Eq. (6.16) con $dT = 0$. L'entropia di una espansione libera adiabatica aumenta anche senza scambio di calore perché aumenta il volume disponibile al sistema, e questo fa aumentare il numero di microstati accessibili.

6.5 Macchine termiche che lavorano al contrario

Le macchine termiche che abbiamo considerato prendono calore da un serbatoio e lo rilasciano ad un altro con temperatura inferiore e, nel frattempo, producono lavoro. Consideriamo ora macchine termiche il cui scopo sia quello di refrigerare. Dal punto di vista di un ciclo reversibile si tratta soltanto di invertire l'ordine delle trasformazioni termiche. Come abbiamo messo in evidenza nella Sez. 5.5, in un ciclo che nel diagramma \mathcal{PV} ha senso orario, il lavoro è positivo. Questo è il caso delle macchine termiche che producono lavoro. Quando si inverte il senso, che diventa antiorario, il lavoro è negativo. Come ci si aspetta, bisogna fare del lavoro per rilasciare del calore ad una sorgente con temperatura superiore rispetto a quella della sorgente da cui è stato prelevato.

Senza che alcun lavoro venga svolto, in una macchina frigorifera reversibile, la variazione di entropia sarebbe nulla, ma quella dell'ambiente sarebbe minore di zero. Infatti, in un ciclo di Carnot che lavora al contrario, si preleva una quantità di calore $-|Q|$ dalla sorgente con temperatura T_h e la si rilascia ad una sorgente a temperatura inferiore T_l , quindi la variazione dell'entropia totale è

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0 + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0 - \left(-\frac{|Q|}{T_1} + \frac{Q}{T_2} \right) < 0 \quad .$$

perché $T_1 > T_2$. (Il segno meno è dovuto al fatto che per valutare la variazione di entropia dell'ambiente dobbiamo cambiare i segni dello scambio di calore che sono riferiti al sistema.) Come dice la formulazione di Clausius del Secondo Principio della Termodinamica:

“È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo ad un altro avente temperatura più elevata”.

Un trasferimento di calore da una sorgente calda a una più fredda senza alcun lavoro, diminuirebbe l'entropia dell'universo.

6.5.1 Il frigorifero

Il frigorifero è una macchina il cui scopo è quello di prendere calore da una sorgente fredda e rilasciarlo ad un serbatoio termico a temperatura più alta. In questo caso il serbatoio freddo è il materiale che si trova nella cella frigorifera e il serbatoio più caldo è l'ambiente. L'efficienza del frigorifero è definita come

$$\eta = \frac{|Q_l|}{|\mathcal{W}|} = \frac{|Q_l|}{|Q_h| - |Q_l|} \quad . \quad (6.23)$$

dove i pedici h e l sono riferiti alle temperature dei serbatoi termici e indicano caldo e freddo, rispettivamente. Per una macchina reversibile, usando la (6.7) l'efficienza è

$$\eta^{\text{rev}} = \frac{|T_l|}{|T_h| - |T_l|} \quad . \quad (6.24)$$

Mentre il rendimento di una macchina termica (6.17) è compreso tra 0 e 1, quello di un frigorifero è, invece, compreso tra 0 e ∞ , rispettivamente nel limite per $T_h \rightarrow \infty$ e quando $T_h \rightarrow T_l$.

6.5.2 La pompa di calore

La pompa di calore è un frigorifero ma usato in maniera differente. Lo scopo qui non è raffreddare ma pompare calore da un serbatoio ed immetterlo in un altro posto, ad esempio dall'ambiente esterno ad una casa che si vuole riscaldare. Si vuole generare del calore Q_h applicando del lavoro (elettrico) \mathcal{W} . L'efficienza di una pompa di calore è definita come

$$\eta = \frac{|Q_h|}{|\mathcal{W}|} = \frac{|Q_h|}{|Q_h| - |Q_l|} > 1 \quad (6.25)$$

Per una macchina reversibile, usando la (6.7) abbiamo

$$\eta^{\text{rev}} = \frac{|T_h|}{|T_h| - |T_l|} . \quad (6.26)$$

Per definizione, il rendimento è sempre maggiore del 100%.

6.6 Entropia ed energia utilizzabile

Chiamo Universo il sistema più tutti i serbatoi termodinamici che gli sono collegati. Una trasformazione irreversibile di un sistema termodinamico implica un aumento dell'entropia dell'Universo. Questo vuol dire che parte del calore che sarebbe stata disponibile per fare del lavoro si trasforma in una forma di energia inadatta a questo scopo. Ovviamente, l'energia totale dell'Universo è conservata,

$$E^{\text{tot}} = \mathcal{W} + E^{\text{irr}}$$

Se T_l è la temperatura del serbatoio termico a temperatura inferiore, l'energia generata dai fenomeni irreversibili è data da

$$E^{\text{irr}} = T_l \Delta S .$$

Dato che il lavoro non modifica il valore dell'entropia, si ha che la variazione dell'entropia dell'universo fornisce una misura dell'energia non più utilizzabile per fare lavoro.

6.7 Appendice: funzione universale della temperatura

In questa appendice mostro che, per una macchina termica reversibile, il rapporto tra la quantità Q_h di calore assorbito da un serbatoio alla temperatura t_h e la quantità Q_l di calore rilasciato ad un serbatoio alla temperatura t_l è legato al rapporto tra i valori di una funzione universale della temperatura t .

Consideriamo una macchina reversibile che produce un lavoro \mathcal{W} sull'ambiente, quindi positivo secondo le nostre convenzioni. Poichè la macchina ritorna al suo stato iniziale, la variazione di energia interna è nulla, e, per il primo principio della Termodinamica, Eq. (5.3), si ha:

$$\mathcal{W} = |Q_h| - |Q_l| > 0 . \quad (6.27)$$

Consideriamo un'altra macchina che opera tra gli stessi due serbatoi termici. Per questa macchina \mathcal{W}' , Q'_h e Q'_l sono le quantità che corrispondono a \mathcal{W} , Q_h e Q_l .

Dimostro che:

a) se la prima macchina è reversibile allora

$$\frac{|Q_h|}{|Q_l|} \geq \frac{|Q'_h|}{|Q'_l|} ,$$

b) se entrambe le macchine sono reversibili allora

$$\frac{|Q_h|}{|Q_l|} = \frac{|Q'_h|}{|Q'_l|}$$

Per quanto riguarda la proposizione a) insieme alla (6.27) relativa alla prima macchina possiamo scrivere

$$\mathcal{W}' = |Q'_h| - |Q'_l| > 0 . \quad (6.28)$$

Il rapporto tra Q_h e Q'_h può essere approssimato con un'accuratezza a piacere come rapporto tra due numeri naturali N e N'

$$\frac{|Q_h|}{|Q'_h|} = \frac{N'}{N} \quad (6.29)$$

Costruiamo un processo termico in cui la prima macchina lavora al contrario, fatto possibile perché abbiamo fatto l'ipotesi che sia reversibile. In questo caso tutti i segni dell'equazione (6.27) sono invertiti. $|Q_l|$ è assorbito, $|Q_h|$ è rilasciato ed il lavoro \mathcal{W} è negativo, l'ambiente fa lavoro sul sistema. Il processo globale, che stiamo studiando, consiste in N cicli della prima macchina e in N' cicli della seconda. Il lavoro totale è

$$\mathcal{W}^{\text{totale}} = N'\mathcal{W}' - N|\mathcal{W}| , \quad (6.30)$$

la quantità di calore assorbita dalla sorgente h è

$$Q_h^{\text{totale}} = N'Q'_h - N|Q_h| , \quad (6.31)$$

e quella ceduta alla sorgente l

$$|Q_l|^{\text{totale}} = N'|Q'_l| - N|Q_l| . \quad (6.32)$$

che implica

$$N'|Q'_l| \geq N|Q_l| \Rightarrow \frac{|Q_h|}{|Q'_h|} = \frac{N'}{N} \geq \frac{|Q_l|}{|Q'_l|} , \quad (6.33)$$

dove ho utilizzato la (6.29). Il lavoro totale fatto dal processo termico considerato è

$$\mathcal{W}^{\text{totale}} = Q_h^{\text{totale}} - |Q_l|^{\text{totale}} \quad (6.34)$$

Usando l'Eq. (6.29) nella (6.31) abbiamo che

$$Q_h^{\text{totale}} = 0 . \quad (6.35)$$

quindi

$$\mathcal{W}^{\text{totale}} = -|Q_l|^{\text{totale}} .$$

Se il segno fosse positivo si violerebbe il secondo principio perché il risultato sarebbe lavoro fatto dalla macchina assorbendo calore da una sola sorgente, ma questo contraddice la formulazione di Clausius del secondo principio. Considerando il ciclo dal punto di vista microscopico si avrebbe un'acquisizione di calore senza aumento dell'entropia, impossibile.

La dimostrazione della proposizione b) è immediata perché si considera reversibile anche la seconda macchina. Quindi il ragionamento precedente può essere sviluppato invertendo il ruolo delle due macchine, e si ottiene la relazione

$$\frac{|Q_h|}{|Q'_h|} \leq \frac{|Q_l|}{|Q'_l|} \quad (6.36)$$

Dato che le relazioni (6.33) e (6.37) devono essere soddisfatte contemporaneamente, vale il segno di uguaglianza.

Quanto presentato indica che il rapporto Q_h/Q_l ha lo stesso valore per tutte le macchine reversibili, è quindi indipendente dalle caratteristiche della macchina, purchè questa sia reversibile. Quindi il rapporto dipende solo dalle temperature dei due serbatoi termici tra i quali operano le macchine. Possiamo scrivere

$$\frac{|Q_h|}{|Q_l|} = f(t_h, t_l) \quad (6.37)$$

dove $f(t_h, t_l)$ è una funzione universale delle due temperature.

Dimostro ora che la funzione f gode della proprietà

$$f(t_h, t_l) = \frac{f(t_h, t_0)}{f(t_l, t_0)} \quad (6.38)$$

dove t_0 , t_h e t_l sono tre generici valori della temperatura.

Siano A_h e A_l due macchine cicliche reversibili che operano tra serbatoi alle temperature t_0 , t_h e t_0 , t_l rispettivamente. Abbiamo per A_h

$$\frac{|Q_h|}{|Q_0|} = f(t_h, t_0) \quad .$$

Supponendo di scegliere A_l in modo che rilasci al serbatoio alla temperatura t_0 la stessa quantità Q_0 della macchina A_h abbiamo

$$\frac{|Q_h|}{|Q_0|} = f(t_l, t_0) \quad ,$$

e facendo il rapporto tra queste due ultime equazioni abbiamo che

$$\frac{|Q_h|}{|Q_l|} = \frac{f(t_h, t_0)}{f(t_l, t_0)} \quad .$$

Adesso, facciamo operare insieme le due macchine, ma, visto che sono entrambe reversibili, facciamo funzionare al contrario una della due. Questo significa che una della macchine assorbe una quantità di calore Q_0 dal serbatoio a temperatura t_0 , mentre l'altra rilascia la stessa quantità di calore al serbatoio. L'insieme delle due macchine è, di fatto, una macchina termica che opera tra i serbatoi a temperatura t_h e t_l , quindi

$$\frac{|Q_h|}{|Q_l|} = f(t_h, t_l) \quad ,$$

e questo dimostra la relazione (6.38). Poiché il valore della temperatura t_0 è del tutto arbitrario, possiamo considerare sempre lo stesso in tutte le equazioni. Questo significa che la funzione f dipende solo da una temperatura, quindi

$$f(t, t_0) = \mathcal{K} \theta(t)$$

dove \mathcal{K} è una costante arbitraria. Quindi

$$\frac{|Q_h|}{|Q_l|} = \frac{\theta(t_h)}{\theta(t_l)} \quad .$$

come indicato nell'equazione (6.8).

Nota bibliografica

La dimostrazione che il rapporto tra le quantità di calore scambiate con serbatoi a temperature differenti dipende da una funzione della temperatura è presentata nella Sezione 9 del libro di Enrico Fermi [Fer72]. L'appendice B di [Kit80] fornisce una dettagliata discussione, anche se un po' datata, sulla scala di temperatura assoluta e le tecniche di misura di k_B . Qualsiasi manuale di termodinamica presenta i sillogismi che dimostrano che le formulazioni di Clausius e Kelvin-Planck del Secondo Principio sono equivalenti. Si veda ad esempio [Men16].

Capitolo 7

Terzo Principio della Termodinamica

L'entropia è l'entità che permette di collegare le variabili macroscopiche della Termodinamica con la visione microscopica legata alla descrizione molecolare della materia. Abbiamo già messo in evidenza come l'espressione fondamentale (6.15) definisca solo la variazione dell'entropia. Il Terzo Principio della Termodinamica completa la definizione dell'entropia, offrendo indicazioni su come fissare il valore della costante arbitraria, problema irrilevante se ci si occupa solo di variazioni dei valori dell'entropia.

7.1 Diversi postulati del Terzo Principio

La formulazione di Walter H. Nernst del Terzo Principio è frutto dei suoi esperimenti sulle celle elettrolitiche. Studiando il comportamento di alcune funzioni termodinamiche si rese conto che $\Delta S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$. Questo lo spinse a formulare, nel 1906, il Terzo Principio come

“Vicino allo zero assoluto, tutte le reazioni in un sistema in equilibrio interno avvengono senza scambio di entropia”. (Nernst)

Nel 1911 Planck modificò l'affermazione in

“L'entropia di tutti i sistemi in equilibrio interno è la stessa allo zero assoluto, e può quindi essere considerata nulla.” (Planck)

Le affermazioni di Planck erano riferite ad un cristallo ideale. D'altra parte, ci sono delle sostanze, ad esempio l'elio liquido, che rimangono nello stato di fluido anche a temperatura di pochi K, da 3 a 0.1 K. Anche il sistema composto dagli elettroni della banda di conduzione di un metallo si comporta come un gas fino a temperature di millesimi di K. Il Terzo Principio si applica anche a questi sistemi, non solo ai cristalli ideali.

La descrizione microscopica del Cap. 2 indica che, se la molteplicità del sistema nello stato fondamentale è $w(0)$, il corrispondente valore dell'entropia è $\sigma(0) = \ln w(0)$ per $\tau \rightarrow 0$. In particolare, se all'energia più bassa possibile per un sistema, situazione che definisce lo stato fondamentale, esiste solo una configurazione, allora $\sigma(0) = \ln 1 = 0$. Il fatto che all'energia più bassa di un sistema corrisponda solo una configurazione è indicato come “lo stato fondamentale non è degenere”.

Purtroppo questa affermazione richiede la definizione dei cosiddetti *gradi di libertà* con cui si descrive il sistema. Abbiamo considerato finora la struttura della materia fermandoci al livello molecolare, ma le molecole sono costituite da atomi, e questi da elettroni e nuclei, e quest'ultimi da protoni e neutroni e protoni che a loro volta contengono quark. Può succedere che un sistema termodinamico abbia una sola configurazione nella struttura molecolare, ma ogni molecola potrebbe avere la stessa energia, ad esempio

modificando le relative posizioni degli atomi. All'unica configurazione a livello molecolare possono corrispondere molte configurazioni a livello atomico. Lo stato fondamentale non è degenerare se consideriamo le molecole, quindi $\sigma(0) = \ln 1 = 0$. Questo potrebbe non essere più valido se consideriamo i sottoinsiemi formati da atomi.

Sappiamo dalla meccanica quantistica che le entità microscopiche sono dotate di una quantità fisica, chiamata spin, che si comporta come un momento angolare. I valori di questo momento angolare intrinseco sono quantizzati in valori interi o semi-interi della costante di Planck divisa per 2π , quantità che si indica come \hbar .

Se lo spin di una molecola non è zero, lo stato fondamentale di ogni singola molecola è $2I + 1$ volte degenerare, dove I è il numero intero o semi-intero che indica il valore dello spin della molecola. Il numero $2I + 1$ è quello delle possibili proiezioni dello spin, che è un vettore, su un asse che definisce una particolare direzione nello spazio. Poiché lo spazio è isotropo, la direzione dell'asse è arbitraria e quindi l'energia del sistema non dipende da questa scelta, quindi dal valore della proiezione dello spin sull'asse.

Questa situazione mette in crisi la relazione $\sigma(0) = \ln 1 = 0$ che considera unico, quindi non-degenerare lo stato fondamentale. Il punto chiave della formulazione del Terzo Principio verte sull'indicazione “*in equilibrio interno*”. Per ottenere un equilibrio interno, i sistemi reali devono avere una piccola interazione tra le varie molecole e questo è sufficiente per organizzare il sistema in maniera coerente in modo che, nell'esempio fatto sopra, dei $2I + 1$ possibili stati per ogni molecola se ne selezioni solo uno per formare lo stato fondamentale.

Questo discorso è legato all'eventuale spin della molecola, ma può essere ripetuto su scale più microscopiche considerando lo spin degli atomi che compongono la molecola, oppure lo spin dei nuclei associato a quello degli elettroni in un atomo, o lo spin dei protoni e neutroni che formano il nucleo, o quello dei quark che compongono protoni e neutroni.

Il problema fu affrontato da Francis Simon che definì *aspetti* tutti questi sottosistemi, e, nel 1937, formulò il Terzo Principio come

“Il contributo all'entropia di un sistema dovuto ad ogni suo aspetto che è in equilibrio termodinamico interno tende a zero quando la temperatura tende a zero”. (Simon)

In questa formulazione ci si concentra su un particolare *aspetto* del sistema, molecolare, atomico, nucleare, nucleonico, sub-nucleonico, trascurando quelli che potrebbero non perdere la loro entropia per $T \rightarrow 0$, ma che hanno piccola influenza sull'*aspetto* considerato. Nel gergo dei fisici questa ipotesi di lavoro è indicata dicendo che gli *aspetti* più microscopici sono *congelati*.

7.2 Conseguenze del Terzo Principio della Termodinamica

Il Terzo Principio della Termodinamica, indipendentemente dalla formulazione scelta, genera delle antinomie rispetto ai risultati previsti dalla formulazione classica della Termodinamica. Questo mette in risalto i limiti di questa teoria che è formulata su principi empirici la cui validità è strettamente legata a valori di temperatura e pressione relativi alla nostra esperienza ordinaria.

Le capacità termiche tendono a zero per $T \rightarrow 0$.

Consideriamo la definizione (5.5) della capacità termica

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right) \rightarrow 0 ,$$

poiché per $T \rightarrow 0$, $\ln T \rightarrow -\infty$. Questo risultato contraddice quello ottenuto in Eq. (5.6) che indica $C_V = snR/2$ per i gas ideali.

Nessun gas è ideale a $T \rightarrow 0$.

Per il comportamento dei gas ideali a basse temperature non c'è solo il problema della capacità termica, presentato sopra. Infatti, l'espressione (6.16) dell'entropia di un gas ideale indica

$$S = nC_V \ln T + nR \ln V + \text{cost}.$$

Se $T \rightarrow 0$ $S \rightarrow -\infty$ che è quanto più distante si possa immaginare dal valore nullo definito dal Terzo Principio.

È evidente che il modello di gas ideale che abbiamo costruito nella Sezione 3.2 non è più valido a basse temperature dove emergono fenomeni che invalidano alcune delle ipotesi usate per la definizione del modello.

Irraggiungibilità dello zero assoluto con un numero finito di passi.

Semplifichiamo la discussione considerando la situazione descritta nel piano ST dalla Fig. 7.1. Supponiamo che X indichi il valore di un parametro che identifica un agente, esterno al sistema, che però ne modifica il suo stato, ad esempio un campo magnetico. Possiamo raffreddare il sistema come indicato nella figura, alternando processi isotermici, che portano il sistema dalla linea indicata come X_1 a quella indicata come X_2 , a quelli adiabatici che portano da X_2 a X_1 .

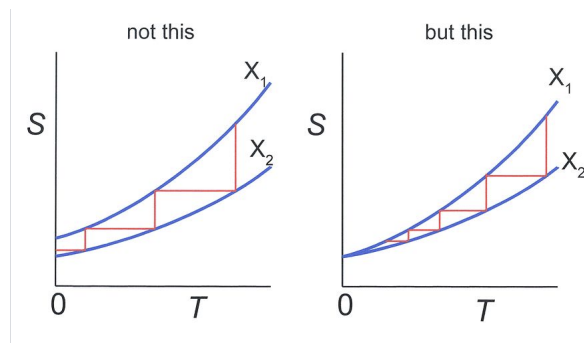


Figura 7.1:

Se la situazione fosse quella indicata nella parte sinistra della figura, in cui le curve X_1 e X_2 non si incontrano a $T = 0$, si potrebbe raggiungere lo zero assoluto con un numero finito di passi. In realtà, la situazione è quella indicata dalla parte destra della figura. Abbassando la temperatura le curve che descrivono i due valori del parametro esterno si uniscono a $T = 0$. Questo significa che le trasformazioni che fanno passare da una curva all'altra non sono più caratterizzate da ΔT e ΔS finiti, ma da infinitesimi, rendendo infinito il numero di passi da fare per raggiungere $T \rightarrow 0$.

Il fatto che non sia possibile raggiungere lo zero assoluto con un numero finito di passi è considerata un'altra possibile formulazione del terzo principio.

Ci sono altre conseguenze del terzo principio, come il fatto che a $T \rightarrow 0$ si fermi l'espansione termica, o che la legge di Curie sulla suscettibilità magnetica sia violata, che non ci sia vapore sopra il liquido, che due liquidi con la stessa densità non si mescolino, e ancora altri fenomeni.

I fatti sopra menzionati mostrano l'inadeguatezza della Termodinamica classica nella descrizione dei fenomeni vicini allo zero assoluto. Anche il fondamento microscopico della Termodinamica, quello presentato nel Cap. 2, è basato sulla Meccanica Classica. Alle temperature vicine allo zero assoluto i fenomeni legati alla Meccanica Quantistica non sono affatto trascurabili.

Nota bibliografica

Una descrizione delle conseguenze del Terzo Principio della Termodinamica si trova nel Capitolo 18 di [Blu10].

Bibliografia

- [Blu10] S. J. Blundell, K. M. Blundell: *Concepts in Thermal Physics*, Oxford University Press, Oxford (UK) (2010).
- [Bor76] M. Born: *Fisica Atomica*, Boringhieri, Torino (1976).
- [Bra03] B. H. Brandsen and C. J. Joachain: *Physics of Atoms and Molecules*, 2nd edition, Prentice Hall, London (2003).
- [Co14] G. Co': *Note di Astrofisica Nucleare*, (2014), <http://www.dmf.unisalento.it/~gpco/astro/astro.pdf>
- [Co18] G. Co': *La lezione mancata. Statistica, entropia e temperatura*, Ithaca XI (2018) 125.
- [Fer72] E. Fermi: *Termodinamica*, Boringhieri, Torino (1972).
- [Kit80] C. Kittel, H. Kroemer: *Thermal Physics*, W. H. Freeman & Co., New York (1980).
- [Mal21] M. Malvaldi: *Il secondo principio*, il Mulino, Bologna (2021).
- [Men16] C. Mencuccini, V. Silvestrini: *Fisica. Meccanica e Termodinamica*, Ambrosiana, Rozzano (Mi) (2016).
- [Pia11] R. Piazza: *Note di Fisica Statistica*, Springer Italia, Milano (2011).
- [Sem18] C. Sempì: *La lezione mancata. La Formula di de Moivre - Stirling*, Ithaca XII (2018) 201.

Indice analitico

amu, atomic mass unit, 4
Anassagora, 3
Aristotele, 3
assorbanza, 43
Avogadro, A., 3
Avogadro, numero di, 4

Bernoulli, D., 3
binomiale, sviluppo, 8
Boltzmann, costante, 14
Boltzmann, L., 3
Boyle, R., 3
Brown, R., 4

calore latente, 47
calore specifico, 38
caloria, 39
capacità termica, 38
capacità termica di un solido, 39
ciclo di Carnot, 60
Clausius, R., 3
Clayperon, diagrammi di, 54
coefficienti di dilatazione, 36
conducibilità, 41
conduzione, 40
configurazione, 7
configurazione statistica, 11
contatto termico, ipotesi, 9
convenzione, 42
corpo nero, 44
costante dei gas, 24

Dalton, J., 3
Dalton, legge di, 24
Democrito, 3
diagrammi di stato, 54
differenziale esatto, 38
distribuzione delle velocità, 22

Dulong-Petit, legge di, 39

Einstein, A., 4
Empedocle, 3
entropia macroscopica, 63
entropia microscopica, 13, 64
entropia termodinamica, 14
equazione di stato, 24
equilibrio chimico, 31
equilibrio meccanico, 31
equilibrio termico, 13, 31
equilibrio termodinamico, 31
equipartizione, teorema di, 27
equivalenza calore lavoro, 51
ergodica, ipotesi, 10
espansione libera di un gas, 52
estensive, quantità, 4

flusso di calore, 41
funzione di partizione, 20

gas ideale, proprietà, 20
gas monoatomico, 27
Gay-Lussac, J. L., 3
gradi di libertà, 26, 73

intensive, quantità, 4
irraggiamento, 43

Joule, James Prescott, 49

Kirchhoff, legge di, 44

lavoro ed entropia, 59
lavoro eseguito: adiabatica, 57
lavoro eseguito: isoterma, 55
lavoro in una trasformazione ciclica, 55
Lennard-Jones, potenziale di, 35
Leucippo, 3

macchina termica, 60
Maxwell, J. C., 3
mole, 4
molteplicità, funzione di, 8

Nerst, W. H., 73

Plank, M., 73
pressione, 4
pressione di un gas ideale, 23
principi della termodinamica, 15
Proust, J. l., 3

relazione caloria e J, 50
riflettanza, 43
Rumford, conte di, 49

scala Celsius, 33
scala Fahrenheit, 34
scala Kelvin, 33
scala Réaumur, 34
scala Rankine, 34
segni di calore e lavoro, convenzioni, 39
serbatoio termico, 19
serra, effetto, 45
Simon, F., 74
sistema chiuso, 9
sistema modello, 7
sistemi aperti, chiusi, isolati, 31
spin, 7

stato fondamentale, 73
Stefan-Boltzmann, legge di, 44
Stirling, approssimazione, 8, 16

temperatura assoluta, 14, 62
temperatura microscopica, 14
teoria cinetica dei gas, 3
teoria cinetica dei gas, ipotesi, 3
Transizioni di fase, 46
trasformazioni adiabatiche, 46
trasformazioni cicliche, 46
trasformazioni irreversibili, 46
trasformazioni isobare, 46
trasformazioni isocore, 46
trasformazioni isoterme, 46
trasformazioni isovolumiche, 46
trasformazioni quasi-statiche, 46
trasformazioni reversibili, 46
trasformazioni termiche, 45
trasmissione di calore in regime stazionario, 41
trasparenza, 43

universo termodinamico, 69

van der Waals, equazione di stato, 25

Wien, legge dello spostamento di, 45

zero assoluto, 62