

FENOMENI TERMICI

FABIO PRESTIPINO

Un semplice riassunto per
"sentire la musica"

Fisica
Università di Bologna
Febbraio-Giugno 2022

INDICE

1	Introduzione	4
1.1	Lo stato di un sistema fisico	4
1.2	Approccio microscopico	4
1.3	Approccio macroscopico	5
1.4	Diversi tipi di sistemi	5
2	Principio zero e temperatura	6
2.1	Termometria	7
2.2	Breve digressione matematica	8
2.3	Dilatazione dal punto di vista microscopico	10
2.4	Il termometro a gas perfetto	11
3	Gas Perfetti	15
4	Gas Reali	20
4.1	Sviluppo del viriale	20
4.2	Correzione dell'equazione dei gas perfetti	20
5	Teoria cinetica dei gas	26
5.1	Energia cinetica e gradi di libertà	28
5.2	k_b come costante esatta	29
5.3	Deduzione della p.d.f. delle velocità	29
5.4	Verifica sperimentale: il selettore di velocità	33
5.5	Ricavare la distribuzione delle energie da quella delle velocità	35
5.6	Evaporazione ed atmosfera dei pianeti	35
5.7	Ebollizione	36
5.8	Libero cammino medio (Mean Free Path)	37
6	Generalizzazione della teoria	39
6.1	Lavoro pV	40
6.2	Calcolo del lavoro in casi semplici	40
6.3	Attrito e lavoro	44
6.4	Circuitazione del lavoro generalizzato	44
7	Primo principio della termodinamica	45
7.1	Esempio di applicazione del primo principio	47
8	Parametri del calore: C , c_v , c_p , c , λ	49
8.1	Calore latente	50
8.2	Calcolo della temperatura d'equilibrio di sistemi a contatto	52
8.3	Calorimetria: misura di c_m	53
9	Proprietà dell'energia interna	56
9.1	Esperimento di Joule	57
9.2	Correzione per i gas reali	58
9.3	Energia interna per gas monoatomici, biatomici e poliatomici	59
9.4	Molecole biatomiche	60
9.5	Molecole poliatomiche	63
9.6	c_p e c_v nei solidi	64
9.7	Legame tra c_p e c_v in un gas perfetto	65
10	Proprietà delle trasformazioni adiabatiche	66
10.1	Calcolo del lavoro di una trasformazione adiabatica	67
10.2	Applicazioni delle espansioni adiabatiche	68
10.3	Metodi per il calcolo di γ	72
11	Trasmissione del calore	77
11.1	Conduzione	77
11.2	Convezione	79
11.3	Irraggiamento	79
12	Secondo principio della termodinamica	83
12.1	Paradosso di Loschmidt	83
12.2	Enunciato di Kelvin-Planck	84

12.3	Enunciato di Clausius	87
12.4	Ciclo di Carnot	89
12.5	Ridefinizione della temperatura con il ciclo di Carnot	92
13	Entropia	94
13.1	La disuguaglianza di Clausius	94
13.2	Completamento del teorema di Carnot	95
13.3	L'entropia	96
13.4	L'entropia dell'universo aumenta	97
13.5	Irreversibilità ed entropia	98
13.6	Completare la disuguaglianza di Clausius	100
13.7	Traccia di una trasformazione	100
13.8	Gas perfetti e variazione di entropia	101
13.9	Paradosso di Gibbs	103
13.10	Entropia per gas reali	104
13.11	Entropia per stati condensati	104
13.12	Entropia nei passaggi di stato	105
13.13	Legame tra entropia e lavoro	105
13.14	Morte termica	107
13.15	Energia interna ed entropia	108
13.16	La prima equazione dell'energia (1)	109
13.17	Equazione di Clapeyron (1)	109
14	Potenziali termodinamici	112
14.1	Energia libera di Helmholtz	112
14.2	Prima equazione dell'energia (2)	114
14.3	Energia libera di Gibbs	115
14.4	Potenziali termodinamici e variabili naturali	116
14.5	Regola delle fasi di Gibbs	116
14.6	Energia libera di Gibbs per i gas perfetti	118
14.7	Equazione di Clapeyron (2)	119
15	Terzo principio della termodinamica	121
15.1	Conferme sperimentali della validità del terzo principio	122
16	Cenni di termodinamica statistica	124
16.1	Conteggio dei microstati nel sottospazio delle coordinate spaziali	124
16.2	Conteggio dei microstati nel sottospazio delle quantità di moto	131
16.3	Funzione di partizione e Terzo Principio	132
16.4	Entropia ed informazione	133
A	Determinismo assoluto e libero arbitrio	135
B	Giustificazione del metodo delle aree di Maxwell	135

1 INTRODUZIONE

Possiamo vedere la Termodinamica come una generalizzazione e reinterpretazione della meccanica classica, con un'aggiunta di nuovi concetti. Einstein sostenne che la termodinamica è immortale perché non sostituibile o ampliabile (nel suo ambito di competenza). A differenza della meccanica classica, la termodinamica permette di studiare qualsiasi sistema fisico. Questa nuova branca della fisica venne sviluppata nella seconda metà del XIX secolo, duecento anni dopo la nascita della scienza moderna, principalmente dalle celeberrime figure di Carnot, Kelvin, Joule, Clausius, Gibbs, Maxwell e Boltzmann (e molti altri, fra cui alcuni ingegneri). L'approccio, più moderno, risulta differente ed è bene introdurre i termini del problema in una nuova forma.

1.1 Lo stato di un sistema fisico

"Conoscere" un sistema fisico vuol dire conoscere il suo **stato** in un dato istante o intervallo di tempo. Possiamo parlare di **micro-stato** di un sistema, dato dalla coppia di posizione e quantità di moto di ogni particella che compone il sistema ad un dato istante.

$$\text{Micro-stato del sistema} = \{\vec{x}_i, \vec{p}_i\}$$

Esiste inoltre il macro-stato di un sistema, ovvero la coppia di due coordinate specifiche (macroscopiche) del sistema dette **coordinate termodinamiche**. Un classico esempio è il recipiente cilindrico pieno di gas e messo a pressione da un pistone, questo macro sistema fisico ha come coordinate macroscopiche specifiche pressione e volume dunque il suo stato sarà dato da $\{P, V\}$. Fra le coordinate macroscopiche distinguiamo tra **intensive** ed **estensive**, le seconde variano con le dimensioni del sistema mentre le prime no. Esiste una relazione interessante fra questi due tipi di coordinate: ognuna di un tipo ha un suo coniugato (**variabili coniugate**) nell'altro tipo (alcuni esempi sono: pressione e volume, tensione e lunghezza, forza e spostamento...). Questa caratteristica risulterà utile in seguito.

Un insieme di coordinate macroscopiche può essere indipendente o dipendente, nel primo caso le coordinate possono assumere qualsiasi valore indipendentemente dalle altre mentre nel secondo esiste una funzione, che ha come parametri alcune delle coordinate, da cui dipende una delle coordinate restanti (il suo valore non sarà dunque libero).

Definition 1 (Stato termodinamico). Si dice stato termodinamico (macroscopico) di un sistema i valori che assumono un'insieme di coordinate termodinamiche indipendenti di un sistema in un dato istante. Differisce dallo stato meccanico (microscopico) di un sistema definito dai valori dalle coordinate di posizione e quantità di moto di un sistema in un dato istante.

Risulta chiaro che dovremo usare approcci diversi a seconda se vorremo "conoscere" il sistema (lo stato) dal punto di vista microscopico o macroscopico: vediamoli.

1.2 Approccio microscopico

Questo approccio applica semplicemente quanto visto in meccanica classica: dato un sistema formato da N punti, mediante le **equazioni cardinali** possiamo studiare l'evoluzione nel tempo dello stato del sistema conoscendo lo stato del sistema ad un dato istante, che sarà il nostro $t = 0$. Il micro-stato è formato da due grandezze vettoriali, dunque per ognuna delle particelle avremo $3 + 3$ equazioni, avendo N particelle, per conoscere lo stato del sistema ad un dato istante necessiteremo di $6N$ equazioni.

Nel caso semplice di $N = 1$, campo di forze costanti e moto unidimensionale lo studio dell'evoluzione dello stato si riduce ad risolvere una semplice equazione differenziale

$$F = m\ddot{x} \Rightarrow \begin{cases} x(t) = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2} \frac{F}{m} t^2 \\ v(t) = v_0 + \frac{F}{m} t \end{cases}$$

Per rappresentare graficamente la legge oraria possiamo elaborare un grafico orario "x su t" mentre per effettuare un plot dello stato del sistema necessiteremo di un grafico "p su x" (dall'uno è sempre possibile ricavare l'altro in modo semplice), ogni punto rappresenta lo stato ad un dato istante.

Se volessimo generalizzare quanto visto per un sistema di N corpi con un moto in \mathcal{R}^3 ed un campo di forze variabili dovremo risolvere un sistema di N equazioni differenziali

$$\begin{cases} m_1 \ddot{\vec{x}}_1 = \vec{F}_1^{(int)} + \sum \vec{F}_1^{(ext)} \\ \dots \\ m_N \ddot{\vec{x}}_N = \vec{F}_N^{(int)} + \sum \vec{F}_N^{(ext)} \end{cases}$$

Ad esempio potremmo avere la forza di gravità che agisce come forza esterna su tutto il sistema e le forze elettriche e gravitazionali fra le singole particelle come forze interne. Questo sistema è teoricamente risolvibile (per $N > 2$ si ricorrerà al metodo perturbativo).

Tuttavia, i sistemi fisici macroscopici sono formati da un numero di particelle nell'ordine del numero di Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$) dunque non esisterebbe una potenza di calcolo tale da poter studiare un sistema fisico macroscopico con questo approccio. Nasce allora la necessità di uno studio diverso del sistema.

1.3 Approccio macroscopico

Possiamo sacrificare la conoscenza degli stati interni del sistema mediante la risoluzione delle equazioni cardinali sfruttando le proprietà del centro di massa, ma è proprio lo stato interno del sistema che interessa la termodinamica. Nasce allora l'esigenza della nascita della **termodinamica classica** e di quella **statistica**. La seconda è basata su una visione statistica della meccanica classica, è legittimata dal fatto che i sistemi termodinamici hanno un numero particelle elevatissimo dunque la statistica si applica alla perfezione (con errori trascurabili), tuttavia proprio perchè si basa sulla meccanica classica non è in grado di trattare i fenomeni fuori dal raggio d'azione di quest'ultima. La termodinamica classica invece si basa sulle coordinate macroscopiche specifiche, già viste.

1.4 Diversi tipi di sistemi

Possiamo distinguere tre tipi diversi di sistema a seconda degli scambi che questo intrattiene con l'esterno:

- Aperto : scambia con l'ambiente sia materia che energia;
- Chiuso: scambia con l'ambiente solo energia;
- Isolato: non scambia con l'ambiente;

Si noti che in questa sede adottiamo l'assunto della fisica classica per cui materia ed energia sono distinte. A seconda di come si sceglie il sistema, in una stessa situazione potremo avere sistemi di diverso tipo; vediamo un semplice esempio di un caso macroscopico. Una massa scivola su una rampa con superficie scabra, parte con velocità nulla da un'altezza h e si ferma arrivata al suolo. Se consideriamo il

sistema della massa allora le forze esterne sono la gravità e l'attrito dinamico mentre quelle interne sono di vario tipo ed agiscono fra le particelle della massa.

$$L = L^{(i)} + L^{(e)} = \Delta k \quad \text{Teorema delle forze vive}$$

$$mgh - \int_{\Gamma} \mu_D R \dot{u} d\vec{l} - L^{(i)} = 0$$

Se invece il sistema considerato fosse quello della rampa e della massa allora la forza d'attrito sarebbe da considerare interna. La scelta del sistema, come vediamo, è arbitraria e dipende da ciò che si vuole studiare.

2 PRINCIPIO ZERO E TEMPERATURA

Da ora in poi tratteremo principalmente sistemi macroscopici.

Cominciamo con il definire l'**equilibrio termodinamico**: due o più sistemi si dicono in equilibrio termodinamico se si verificano le tre seguenti condizioni di equilibrio:

- Meccanico: nulla si muove (a livello macroscopico)
- Chimico: la composizione e la concentrazione non cambiano nel tempo (quando le componenti chimiche hanno lo stesso potenziale chimico)
- Termico: i sistemi hanno la stessa temperatura

Si noti che la temperatura di cui si parla al terzo punto è per noi ancora una grandezza da definire, sappiamo solo che se due sistemi hanno la proprietà di essere all'equilibrio termico, questa grandezza è la stessa per entrambe i sistemi. La termodinamica che studieremo in questa sede si occupa di sistemi all'equilibrio, la trattazione delle fasi di transizione è ben più complessa.

Definiamo ora il **contatto adiabatico** e quello **termico**: siano due sistemi A e B, di coordinate macroscopiche rispettivamente (x, y) ed (x', y') . Questi sono detti in contatto adiabatico se separati da una parete adiabatica, tale che le coordinate non cambino nel tempo; in contatto termico se le coordinate cambiano fino a quando non soddisfano una funzione $f(x, y, x', y') = 0$. Sia C un terzo sistema fisico di coordinate (x'', y'') , disponiamo i sistemi A, B e C in modo che C sia in contatto termico con A e con B ma A sia in contatto adiabatico con B. Ci chiediamo se, in una situazione del genere, dopo un adeguato intervallo di tempo, i due sistemi A e B siano in equilibrio termodinamico fra loro. Questo equivale a chiedersi se vale la proprietà transitiva per l'equilibrio termodinamico. Ciò non è verificabile teoricamente mediante formule e perciò costituisce un principio fondamentale della termodinamica: il **principio zero**. La risposta è affermativa.

Definition 2 (Principio zero). Se un corpo A è in equilibrio termico con un corpo C e anche un altro corpo B è in equilibrio termico con C, allora A e B sono in equilibrio termico tra loro.

Ne deduciamo che esiste una grandezza che accomuna i sistemi all'equilibrio termico: la temperatura. Scriviamo in formule quanto visto sopra

$$A \text{ è all'equilibrio termico con } C$$

$$f_{AC}(x, y, x'', y'') = 0$$

$$B \text{ è all'equilibrio termico con } C$$

$$f_{BC}(x', y', x'', y'') = 0$$

Sappiamo che le variabili indipendenti sono solamente due, possiamo dunque esprimere una variabile in funzione delle altre, isoliamo quindi in entrambe le equazioni y'' .

$$\begin{cases} y'' = g_{AC}(x, y, x'') \\ y'' = g_{BC}(x', y', x'') \end{cases} \quad (1)$$

$$\Rightarrow g_{AC}(x, y, x'') = g_{BC}(x', y', x'')$$

Esprimiamo ora il principio zero in forma matematica

$$\begin{aligned} &A \text{ è all'equilibrio termico con } B \\ &f_{AB}(x, y, x', y') = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Sappiamo che (1) e (2) esprimono lo stesso concetto fisico, deve dunque essere possibile eguagliarle, per farlo dovremo eliminare il termine in x'' della (1) (che non compare nella (2)). Vista la necessità di poterle eguagliare, la variabile x'' deve essere fattorizzabile (solo così potremmo eliminarlo e dobbiamo poterlo eliminare).

$$\begin{aligned} g_{AC}(x, y, x'') &= h_A(x, y)\Psi(x'') \\ g_{BC}(x, y, x'') &= h_B(x', y')\Psi(y'') \\ h_A(x, y)\Psi(x'') &= h_B(x', y')\Psi(y'') \\ \Rightarrow h_A(x, y) &= h_B(x', y') \end{aligned}$$

Quest'ultima equazione deve verificarsi all'equilibrio termico, ciò equivale a dire che devono avere una grandezza comune. La funzione h è chiamata **isoterma** mentre il valore di h è detto **temperatura** (che è la grandezza che condividono due sistemi all'equilibrio termico). Possiamo effettuare il plot di tutte le coppie (x, y) che, inserite nell'equazione isoterma h_A risultano nello stesso valore (di temperatura), questo sarà il grafico dell'isoterma. Le isoterme del sistema A e del sistema B, se questi sono all'equilibrio termico, saranno dette **corrispondenti**.

2.1 Termometria

Ciò che abbiamo fatto fin'ora, è detto termoscopia, ovvero giudicare se due sistemi hanno la stessa temperatura, senza meglio specificare il valore di quest'ultima. Ora invece introduciamo la termometria, cioè la valutazione del valore della temperatura mediante una **scala termometrica**.

Lo scopo che ci proponiamo è di trovare un modo per misurare la temperatura. Sappiamo che per diversi valori di temperatura avremo diverse curve isoterme (infinite, una per ogni valore di temperatura, che è un numero reale), vogliamo trovare una funzione che intersechi tutte le isoterme. Esistono infinite funzioni che soddisfano questa condizione; scegliamo quella più semplice, ovvero quella lineare, con un'unica variabile x , assumendo che la y sia la variabile dipendente ed x indipendente (al variare di x la retta interseca diverse isoterme e dunque fornisce diverse temperature).

$$\theta(x) = ax + b \quad (3)$$

Per ottenere una scala con la quale misurare la temperatura bisogna determinare i valori dei parametri a e b , essendo due incognite necessiteremo di un sistema a due incognite.

$$\begin{cases} \theta_1 = ax_1 = ax_1 + b \\ \theta_2 = ax_2 = ax_2 + b \end{cases}$$

$$\Rightarrow a = \frac{\theta_1 - \theta_2}{x_1 - x_2} ; \quad b = \frac{\theta_2 x_1 - \theta_1 x_2}{x_1 - x_2}$$

Si noti che θ_1 e θ_2 sono valori arbitrari; nella scala celsius o centigrada, molto diffusa anche nel quotidiano, questi valori sono scelti rispettivamente all'ebollizione e al congelamento dell'acqua a pressione ambientale. Per convenzione (è arbitrario, ed è questo che caratterizza le diverse scale termometriche) diciamo che $\theta_1 = 100$ e $\theta_2 = 0$ sono rispettivamente la temperatura dell'acqua che bolle e dell'acqua che congela. Per calibrare un termometro reale, ad esempio quello al mercurio, basato sulla coordinata termodinamica di volume (il mercurio si espande all'aumentare della temperatura), sostituiamo $x \equiv V$ (dunque $X_1 = \text{volume dell'acqua a } 100 \text{ gradi}$ ed analogamente per x_2) e sostituiamo i valori ottenuti di a e b nella funzione (3).

$$\theta(V) = 100 \cdot \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$

Chiaramente al posto del volume potremmo usare qualsiasi altra variabile a patto che vari al variare della temperatura, il procedimento sarebbe lo stesso. Essendo la funzione lineare, possiamo creare una scala in cui l'intervallo fra una tacca e l'altra rimane sempre uguale.

La scala centigrada è stata sostituita poiché, quando si adotta la funzione lineare ad una variabile si presuppone che la y (pressione) resti costante e non influisca sulle misure, ciò in realtà non è del tutto vero e c'è il rischio che in misure di precisione ciò introduca un errore sistematico. Bisognava allora trovare un fenomeno (da sostituire ad ebollizione e congelamento dell'acqua) che avvenisse ad una pressione ben precisa in modo da eliminare il problema (il punto d'ebollizione varia sensibilmente a seconda della pressione). Il fenomeno scelto è il **punto triplo dell'acqua**, in cui questa raggiunge contemporaneamente stato solido liquido e gassoso, ciò avviene alla pressione esatta di 610.6165 Pa e ad una temperatura esatta di 0.01 °C. Vogliamo inoltre scegliere una funzione che abbia solamente il termine in a (poniamo $b = 0$), a differenza della scala celsius. Per determinare la a basterà una sola equazione che sarà calcolata al punto triplo dell'acqua, analogamente a prima ci avvaliamo dell'esempio del volume.

$$\theta_3 = aV_3 \Rightarrow a = \frac{\theta_3}{V_3} \Rightarrow \theta(V) = \frac{\theta_3}{V_3}V \quad (4)$$

θ_3 è stato scelto (in modo arbitrario) a 273,16 gradi della nuova scala Kelvin in modo che il coefficiente angolare della retta dei gradi centigradi e quella dei kelvin sia lo stesso, per fare che questo si verifichi bisogna porre $\theta_3 \equiv 273.16$. Ora, visto che il punto triplo dell'acqua risulta essere, sperimentalmente, a 0.01 °C, la conversione da gradi kelvin a gradi centigradi risulta immediata: basterà sottrarre 273.15.

Si presenta infine un problema, al variare del materiale scelto per misurare il volume al variare della temperatura, non è detto che la relazione rimanga lineare (cosa che non succede infatti). Ne segue che la temperatura, che dovrebbe essere una proprietà generale, varia a seconda del materiale con cui è definita: bisogna scegliere un materiale "privilegiato" per definirla ma quale? Quello adottato, e da cui è stato ricavato il valore di 273,16 in realtà è una pura astrazione e non esiste nella realtà, stiamo parlando del **gas perfetto**, di cui approfondiremo in seguito (sezione 2.4).

2.2 Breve digressione matematica

Vogliamo studiare la variazione di volume generata dalla variazione infinitesima di pressione e temperatura. Sappiamo che il sistema fisico considerato ha tre coordinate di cui due indipendenti, inoltre esiste una funzione del tipo

$$f(p, V, \theta) = 0$$

Possiamo isolare una delle coordinate, il Volume. Il differenziale del volume è dato dalla somma delle variazioni parziali che ha a causa di una variazione infinitesima di volume e una infinitesima di temperatura.

$$V = V(\theta, p)$$

$$\begin{cases} p \rightarrow p + dp \\ \theta \rightarrow \theta + d\theta \end{cases} \Rightarrow V \rightarrow V + dV$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta dp$$

Un differenziale in matematica è una grandezza arbitrariamente piccola, in fisica tuttavia questa astrazione non ha senso soprattutto dal momento che stiamo considerando un sistema macroscopico e quindi dobbiamo scegliere sistemi abbastanza grandi per non risolvere le strutture atomiche. Per definizione, in quest'ambito, un volume infinitesimo sarà costituito da un micrometro cubo. Con un semplice calcolo, ad esempio, possiamo ricavare che in questo volume son contenute 30 miliardi di particelle d'acqua, questa quantità è sufficiente per dare una descrizione statistica del sistema? visto che si tratta di un esperimento di conteggio l'incertezza statistica è poissoniana, calcoliamola

$$\frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} = 6 \cdot 10^{-6}$$

A partire dall'equazione del differenziale del volume possiamo definire due parametri interessanti: il **coefficiente di dilatazione volumetrica** e quello di **compressibilità isoterma**.

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p$$

$$\beta \equiv \frac{1}{k} \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta$$

Di seguito sono riportati alcuni esempi di coefficienti per diversi materiali.

$$\alpha : \begin{cases} \text{Aria} : 3.4 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1} \\ \text{Ghiaccio} : 3.4 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1} \\ \text{Vetro} : 3.4 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1} \end{cases} \quad \beta : \begin{cases} \text{Acqua} : 4.54 \cdot 10^{-7} \text{Pa}^{-1} \\ \text{Aria} : 10^{-5} \text{Pa}^{-1} \\ \text{Diamante} : 2.5 \cdot 10^{-9} \text{Pa}^{-1} \end{cases}$$

Si noti che il vetro ha costante negativa perché presenta la particolare caratteristica di contrarsi all'aumentare della temperatura (in seguito vedremo il perché) Se fossimo invece interessati ad una sola dimensione (ad esempio in un filo di rame in cui lunghezza»raggio) avremo a che fare con dilatazioni lineari

$$f(\tau, L, \theta) = 0 \Rightarrow \alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau$$

Dimostriamo ora che per piccole variazioni di temperatura $\alpha = 3\alpha_L$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \rightarrow V' = V(1 + \alpha \Delta \theta)$$

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau \rightarrow L' = L(1 + \alpha_L \Delta \theta)$$

$$L'^3 = L^3(1 + \alpha_L \Delta \theta)^3 \simeq L^3(1 + 3\alpha_L \Delta \theta)$$

$$V' = L'^3 \Rightarrow V' \simeq V(1 + 3\alpha_L \Delta \theta)$$

$$\alpha = 3\alpha_L$$

Visto che l'approssimazione fatta si basa sull'approssimazione al primo termine della serie di Taylor, la sua validità è ristretta a piccole variazioni di temperatura.

Exercise 1. Si consideri un grande recipiente contenente mercurio liquido, un cubo di lato l fatto d'acciaio galleggia e la parte immersa misura d ; dopo una variazione di temperatura $\Delta\theta$ entrambi i materiali si dilatano, in modo diverso: il cubo d'acciaio sprofonderà di più ($d' > d$)? L'espansione avviene a pressione costante (quella atmosferica) dunque useremo il coefficiente di dilatazione volumetrica (α_a per l'acciaio e α_m per il mercurio). Il problema ci fornisce il coefficiente di dilatazione lineare dell'acciaio (α_a) e quello di dilatazione volumetrica del mercurio (β_m). Indichiamo inoltre le densità con ρ_a e ρ_m .

$$\alpha_a = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{C}^{-1}$$

$$\beta_m = 1.8 \cdot 10^{-1} \text{C}^{-1}$$

$$\rho_a l^3 = \rho_m l'^2 d \Rightarrow d = \frac{\rho_a}{\rho_m} l$$

$$\rho'_a l'^3 = \rho'_m l'^2 d' \Rightarrow d' = \frac{\rho'_a}{\rho'_m} l'$$

$$\begin{cases} l' = l(1 + \alpha_a \Delta\theta) \\ \rho'_m = \frac{m}{V'_m} = \frac{m}{V(1 + \beta_m \Delta\theta)} = \rho_m (1 + \beta_m \Delta\theta)^{-1} \\ \rho'_a = \frac{m}{V'_a} = \frac{m}{l'^3 (1 + \alpha_a \Delta\theta)^3} = \rho_a (1 + \alpha_a \Delta\theta)^{-1} \end{cases}$$

$$\Rightarrow d' = \frac{\rho'_a}{\rho'_m} l' = \frac{\rho_a (1 + \alpha_a \Delta\theta)^{-1}}{\rho_m (1 + \beta_m \Delta\theta)^{-1}} l (1 + \alpha_a \Delta\theta)$$

$$d \frac{(1 + \beta_m \Delta\theta)}{(1 + \alpha_a \Delta\theta)^2} \simeq d \frac{(1 + \beta_m \Delta\theta)}{1 + 2\alpha_a \Delta\theta}$$

Dove per l'approssimazione ci siamo sempre avvalsi della serie di Taylor. Notiamo che la frazione che moltiplica d è maggiore di uno se sostituiamo le quantità fornite dal problema, ne deduciamo che $d' > d$ e che quindi il cubo d'acciaio sprofonda ulteriormente.

2.3 Dilatazione dal punto di vista microscopico

Fin ora abbiamo visto, dal punto di vista macroscopico, che se aumentiamo la temperatura i corpi di solito si dilatano ed in qualche caso particolare si contraggono, di ciò facciamo esperienza anche nel quotidiano. Tuttavia, se la temperatura è una grandezza emergente dal microscopico, perché una sua variazione ha effetto sulle dimensioni dei materiali?

Esiste un modello empirico detto di Lennard-Jones che elabora una funzione di potenziale per le forze agenti fra molecole (che dipende dalla distanza a cui si trovano le molecole).

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right]$$

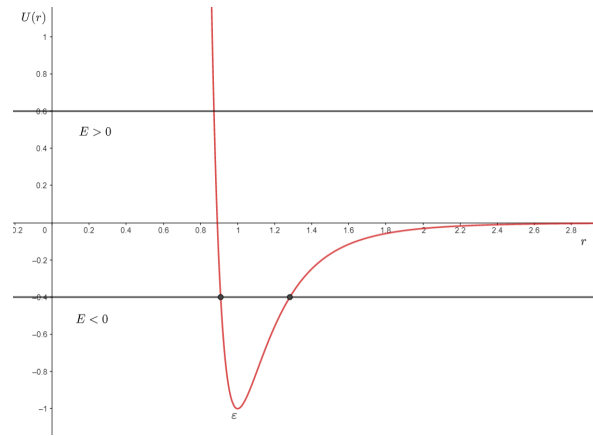


Figura 1: Grafico del potenziale con $\varepsilon = r_{\min} = 1$.

Nell'interazione fra particelle di un gas entrano in gioco una forza repulsiva molto forte ($(\frac{r_{\min}}{r})^{12}$), che però si attiva a brevi distanze, dovuta alla repulsione elettrostatica di cariche dello stesso segno, e da una forza attrattiva ($-(\frac{r_{\min}}{r})^6$) che prevale per le distanze maggiori e che tende a zero per distanze infinite. La curva di potenziale di Lennard-Jones è asimmetrica in quanto per piccole distanze si verifica un muro di potenziale mentre per lunghe distanze va a zero lentamente. All'aumentare dell'energia interna del sistema (che a livello macroscopico è la temperatura) l'ampiezza delle oscillazioni (r_{\min}) intorno al punto medio aumenta.

Ad una temperatura e volume iniziali, un gas avrà un punto medio stabile attorno al quale avvengono le oscillazioni delle particelle e che a livello macroscopico è rispecchiato dalla costanza del volume del gas (ad una stessa pressione e temperatura). Se si aumenta la temperatura, a causa dell'asimmetria della curva, anche il punto medio tende a spostarsi verso destra, ciò si riflette in un aumento di volume. Ora che il concetto di espansione, pressione e temperatura sono più chiari possiamo definire il concetto di trasformazione termodinamica

Definition 3. Si dice trasformazione termodinamica un processo che connette stati termodinamici all'equilibrio

2.4 Il termometro a gas perfetto

In fisica una grandezza deve poter essere misurata in modo univoco e preciso, è dunque necessario creare uno strumento per la misura della temperatura, il termometro, in modo ottimale. Abbiamo già osservato che diversi materiali hanno diverse espansioni a parità di variazione di temperatura (infatti ogni materiale ha uno specifico coefficiente d'espansione isoterma), questo costituisce un problema per la misura; vediamo come ovviarlo.

Cominciamo a costruire un termometro che adotti un qualsiasi tipo di gas, ad esempio n moli di O_2 , e che effettui la misura di temperatura sfruttando la pressione come variabile termometrica.

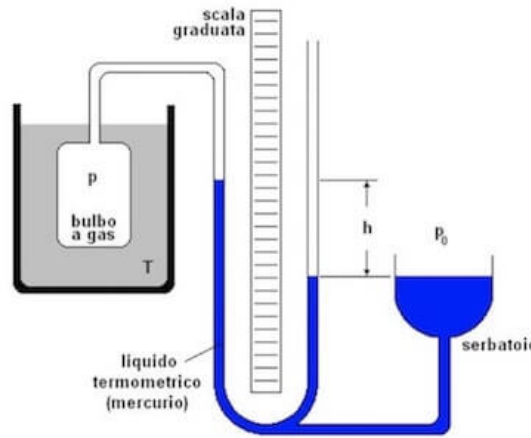


Figura 2: Schematizzazione del termometro a gas

Come vediamo in figura, lo strumento è costituito da un bulbo pieno di gas da cui si diparte un tubo pieno di mercurio (gas e mercurio stanno a contatto), abbiamo poi un serbatoio mobile (solamente nella direzione basso-alto). Sia p_0 la pressione atmosferica e p_3 quella al punto triplo del gas e ρ la densità del mercurio. La pressione che agisce sul gas (p) è data dalla pressione atmosferica più la pressione della colonna di mercurio (alta h)

$$p = p_0 + \rho g$$

Quest'ultima è la **legge di Stevino**, che viene meglio spiegata nella (6).

Vogliamo ora misurare, ad esempio, la temperatura dell'acqua in ebollizione, volendo adottare la pressione come variabile termometrica bisogna mantenere il volume costante (trasformazione isocora) e misurare la variazione di pressione in ragione della temperatura. Seguiamo i seguenti step:

1. Taratura: si immerge il termometro in una cella a punto triplo e si misura la pressione p_3 , ovvero la pressione del gas portato alla temperatura del punto triplo dell'acqua, osservando l'altezza della colonnina di mercurio. Bisogna ricordarsi inoltre (effettuando ad esempio un segno sul tubo) il volume del gas, che dovrà restare costante durante le trasformazioni.
2. Successivamente si mette a contatto il termometro col corpo da misurare (in questo caso si immerge il bulbo in acqua bollente), e si misura la nuova pressione p analogamente a quanto fatto per la pressione p_3 . Attenzione: in questa operazione, il volume del gas deve ovviamente rimanere costante, e a tale scopo agiamo sul manometro indicato in figura: esso sfrutta le proprietà dei vasi comunicanti per far tornare il volume del gas a quello iniziale (a p_3).
3. Si calcola la temperatura del gas usando la relazione (4) con p al posto di V : $\theta = \frac{p}{p_3} \cdot 273.16\text{K}$ (in questo caso $\theta(p) = 373.15$). Avendo reso il volume costante, ed essendo un sistema chiuso da cui le moli di gas non possono uscire, le uniche variabili saranno p e θ : registrando un cambiamento in p (si alza la colonnina di mercurio) sarà possibile determinare un aumento di θ .

Possiamo ripetere queste procedure diminuendo progressivamente le moli di gas nel bulbo, per ogni iterazione si registrano i nuovi valori p' , p'_3 che sono una funzione del numero di moli di gas presenti nel bulbo. Ne risulta che i valori di temperatura θ sono tutti diversi fra loro e decrescenti al diminuire delle moli, si dispongono su una retta. Se poi ripetiamo la stessa procedura per diversi materiali, otterremo tante rette differenti, come riportato nel seguente grafico

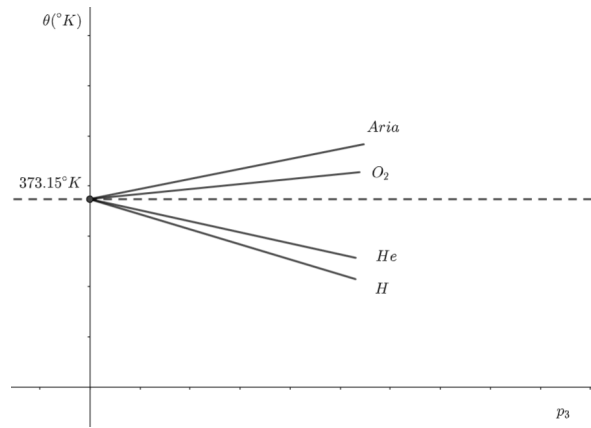


Figura 3: Esempi di rette (θ, p_3) per aria, ossigeno, elio e idrogeno

Alcune domande sorgono spontanee:

- Perché elio e idrogeno hanno pendenza negativa mentre tutti gli altri gas positiva?
- Perché tutti i gas, basandosi sulla retta di regressione lineare (nel grafico), nonostante abbiano espansioni diverse, per $\lim_{n \rightarrow 0}$ misurano tutti la stessa temperatura (che è proprio quella che ci aspettavamo, 100°C)?
Se le particelle di un gas sono estremamente lontane fra loro ($n \rightarrow 0$) non esercitano nessuna interazione reciproca, in questa situazione i gas non presentano differenze fra loro, la temperatura dipenderà unicamente dal movimento delle particelle di gas (energia cinetica media del gas), approfondiremo questo concetto nella sezione (5). Se un gas è sufficientemente rarefatto e il volume delle singole particelle è abbastanza piccolo, saremo nelle condizioni di un **gas perfetto**. Questa è chiaramente una astrazione matematica poiché è impossibile ridurre esattamente a zero le interazioni ma esistono casi, ad esempio quello dell'aria nell'atmosfera, che approssimano molto bene queste condizioni. Per ogni elemento nelle condizioni di gas perfetto l'acqua in ebollizione ha la stessa temperatura: 373.15°K .
- Perché diminuendo le moli di gas nel bulbo diminuisce anche la misura di temperatura (che ci aspettiamo essere $100^\circ\text{C} = 373.15^\circ\text{K}$ e invece risulta sempre maggiore negli esperimenti)? Man mano che si diminuiscono le moli ci si avvicina sempre di più alla condizione di gas perfetto. In altre parole la misura di temperatura diventa sempre più una misura di energia cinetica e tiene conto sempre meno dell'energia intermolecolare (che invece aumenta all'aumentare delle moli, secondo il grafico di Lennard-Jones).

In conclusione, esiste una tabella di punti fissi (come il punto triplo dell'acqua) utile per la taratura di termometri utili a misurazioni in qualsiasi range di temperatura:

Punto fisso	Temperatura / K	Temperatura / °C
Punto triplo dell'idrogeno	13,8033	-259,3467
Punto triplo del neon	24,5561	-248,5939
Punto triplo dell'ossigeno	54,3584	-218,7916
Punto triplo dell'argon	83,8058	-189,3442
Punto triplo del mercurio	234,3156	-38,8344
Punto triplo dell'acqua	273,16	0,01
Punto di fusione del gallio	302,9146	29,7646
Punto di solidificazione dell'indio	429,7485	156,5985
Punto di solidificazione dello stagno	505,078	231,928
Punto di solidificazione dello zinco	692,677	419,527
Punto di solidificazione dell'alluminio	933,473	660,323
Punto di solidificazione dell'argento	1234,93	961,78
Punto di solidificazione dell'oro	1337,33	1064,18
Punto di solidificazione del rame	1357,77	1084,62

Figura 4: Tabella dei principali punti fissi utili per la taratura di termometri

Per ora, la misura di temperatura è ancora strettamente legata alla variazione di volume dei gas, tuttavia sappiamo che a basse temperature i gas cambiano stato liquefacendosi. Il gas che ha temperatura di liquefazione minore è l'elio che cambia di stato intorno a 0.5 °K , più in basso di questa temperatura non è possibile sfruttare un termometro a gas per effettuare misure e, visto che in fisica una grandezza ha senso solo se è misurabile, per ora la temperatura è definita a partire dai 0.5 gradi Kelvin. Vedremo che sarà possibile effettuare misure di temperatura anche molto minori quando svincoleremo il concetto di temperatura dalla sostanza termometrica usata per la misura, in quel momento, effettueremo il passaggio dalla simbologia usata fin' ora, θ (misurata col termometro a gas perfetto), al conosciuto simbolo T (temperatura termodinamica assoluta).

Possiamo dunque dare una prima definizione di temperatura

Definition 4 (Temperatura termometrica). Si dice temperatura termometrica di un sistema fisico (indicata con θ) la quantità misurata mediante un termometro a gas perfetto.

3 GAS PERFETTI

Possiamo dare una definizione precisa del nuovo concetto appena visto di gas perfetto

Definition 5. Un gas si dice **perfetto** se valgono contemporaneamente le due seguenti condizioni

- Il volume delle molecole è trascurabile rispetto a quello del contenitore.
- Le interazioni intermolecolari a lungo raggio sono trascurabili (le molecole sono sufficientemente distanti fra loro).

A partire da esperimenti si è arrivati nel tempo (prima metà del 1800) alla formulazione di quattro leggi empiriche ($\beta = \frac{1}{273.15^{\circ}\text{C}-1}$)

1. Legge di Gay-Lussac: a pressione costante

$$V = V_0 \beta \theta$$

2. Legge di Gay-Lussac: a volume costante

$$p = p_0 \beta \theta$$

3. Legge di Boyle: a numero di moli e temperatura costanti

$$V = \frac{\text{cost}}{p}$$

4. Legge di Avogadro: a pressione e temperatura costanti

$$V = \text{cost}' n$$

Dove le temperature sono espresse in Kelvin e V_0 e p_0 sono volume e pressione del gas perfetto alla temperatura di congelamento dell'acqua (273.15°K). Questi risultati sono riassunti dalla legge di stato dei gas

$$pV = nR\theta \quad (5)$$

dove la temperatura è misurata in Kelvin e la costante $R \simeq 8.3145 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. In condizioni normali (0 °C e 1 atm) tutti i gas (perfetti) occupano lo stesso volume ($n = 1 \text{ mol}$), calcolabile con la precedente relazione:

$$V_0 = \frac{nR\theta}{p_0} = \frac{8.3154 \cdot 273.15}{1.013 \cdot 10^5} \simeq 22.4 \text{ l} = 0.0224 \text{ m}^3$$

Exercise 2. Trovare i coefficienti di dilatazione termica e di comprimibilità isoterma per un gas perfetto

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{nR\theta}{p} \right) = \frac{1}{V} \frac{nR}{p}$$

Sostituiamo il volume avvalendoci della (5)

$$\begin{aligned} \frac{nR}{nR\theta} &= \frac{1}{\theta} \\ \frac{1}{k} &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\theta} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nR\theta}{p} \right) = \frac{1}{V} \frac{nR\theta}{p^2} = \frac{nR\theta}{(Vp)p} = \frac{nR\theta}{nR\theta p} = \frac{1}{p} \end{aligned}$$

Exercise 3. Ricavare la dipendenza della pressione dalla quota atmosferica (assumendo che l'aria sia un gas perfetto).

Prendiamo in considerazione un cilindro d'aria di volume V , superficie di base S e altezza dz infinitesima. Sappiamo che la pressione varia con la quota perché più si va in alto minore sarà la forza esercitata dalla colonna d'aria che sovrasta una superficie: la pressione esercitata dall'aria sulla faccia inferiore del cilindro sarà minore (infinitesimamente) di quella sulla faccia superiore. Ricaviamo la relazione che descrive la variazione di pressione in funzione della quota.

Se l'aria è ferma in un determinato istante, allora il gas all'interno del nostro cilindro è in equilibrio, cioè la pressione esercitata sulla faccia superiore è uguale e in verso contrario a quella esercitata sulla faccia inferiore più quella esercitata dal gas stesso all'interno del cilindro (i venti sono generati infatti da variazioni di pressione). Dovrà dunque verificarsi

$$\begin{aligned}
 p_{\text{faccia superiore}} &= p_{\text{faccia inferiore}} \\
 p &= p + dp + \frac{(dm)g}{S} \\
 dp &= -\frac{(dm)g}{S} = -\frac{(\rho S dz)g}{S} = -\rho g dz \\
 \Rightarrow \frac{dp}{dz} &= -\rho g
 \end{aligned} \tag{6}$$

Dove p = pressione dell'aria a quota dz

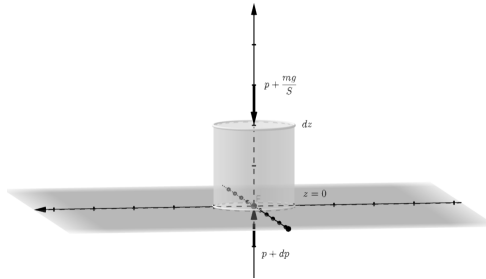


Figura 5: Schema di un cilindro d'aria in equilibrio. La pressione sulle due facce deve uguagliarsi

Se la densità dell'aria (ρ) fosse costante a qualsiasi quota sarebbe semplice integrare per trovare l'espressione generale della pressione:

$$\begin{aligned}
 dp &= -\rho g dz \\
 \Rightarrow p &= p_0 - \rho g z
 \end{aligned}$$

Tuttavia l'aria è un fluido comprimibile, ragion per cui la densità è una funzione della quota ($\rho = \rho(z)$). Sfruttiamo le leggi dei gas perfetti per valutare l'espansione dell'aria in funzione della quota (e quindi la sua diminuzione di pressione). Siano m la massa del cilindro pieno d'aria ed M la massa molare dell'aria

$$\begin{aligned}
 pV &= nR\theta = \frac{m}{M}R\theta \\
 \rho &= \frac{m}{V} = \frac{pVM}{R\theta} \frac{1}{V} = \frac{pM}{R\theta} \\
 \frac{dp}{dz} &= -\rho(z)g = -\frac{p(z)Mg(z)}{R\theta(z)}
 \end{aligned}$$

Quest'ultima è la forma generale di come varia la pressione al variare infinitesimo della quota. Si noti che a rigore sia g che θ dovrebbero variare ma per ora, in prima approssimazione li consideriamo costanti (maggiore precisione sarà aggiunta in seguito).

$$\begin{aligned}
 \frac{dp}{dz} &= -\frac{p(z)Mg}{R\theta} \\
 \frac{dp}{p} &= -\frac{Mg}{R\theta} dz = -L dz
 \end{aligned} \tag{7}$$

L'ultimo passaggio è possibile poichè tutti i valori nella frazione sono costanti ($L \simeq \frac{1}{8.82} \text{km}^{-1}$).
Integriamo

$$\begin{aligned}\int_{p_0}^p &= -Lz \\ \ln(p) \Big|_{p_0}^p &= -Lz \\ \ln\left(\frac{p(z)}{p_0}\right) &= -Lz \\ \Rightarrow p(z) &= p_0 e^{-Lz}\end{aligned}$$

Se, ad esempio, volessimo sapere a che quota si dimezza la pressione basta fare

$$\begin{aligned}p(z) = \frac{p_0}{2} &\Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-Lz} \\ Lz = -\ln\left(\frac{1}{2}\right) &= \ln(2) \\ z = \frac{\ln(2)}{L} &\simeq 6100 \text{ m}\end{aligned}$$

Tale valore sottostima quello reale poichè non abbiamo tenuto conto della diminuzione di temperatura all'aumentare della quota.

Prendiamo in considerazione un cilindro con del gas al suo interno ed un pistone che comprime il gas. Vogliamo effettuare una trasformazione di compressione isoterma, che porti da uno stato di equilibrio iniziale A ad uno finale B. Esistono infiniti modi per passare da uno stato all'altro ma se la trasformazione avviene rapidamente allora si creeranno perturbazioni all'interno del cilindro e non tutti i punti del cilindro avranno gli stessi valori di temperatura e pressione. Visto che la pressione è definita come uniforme in tutto il cilindro, se la trasformazione avviene velocemente avremo che negli stati intermedi fra A e B la pressione non sarà definita. Per ovviare a questo problema dobbiamo passare da A a B mediante una trasformazione che comprima il gas in tempi molto lunghi di modo che pressione e temperatura ad un certo istante siano infinitesimamente variati rispetto all'istante precedente. Una trasformazione di questo tipo viene detta **quasistatica**, un esempio potrebbe essere l'aggiungere un granello di sabbia alla volta sul pistone per aumentare la pressione di un infinitesimo alla volta.

Definition 6. Una trasformazione quasistatica è una trasformazione termodinamica che avviene in modo estremamente lento, in maniera tale che il sistema in esame, passando da uno stato di equilibrio iniziale A ad uno stato di equilibrio finale B, attraversi una successione di infiniti stati di equilibrio, separati tra loro da trasformazioni infinitesime e da variazioni infinitesime delle proprietà del sistema. Soltanto le trasformazioni quasistatiche possono essere rappresentate come linee continue in un diagramma pressione-volume.

La rappresentazione della trasformazione presa in esame si fa su un grafico pressione su volume detto **piano di Clapeyron**.

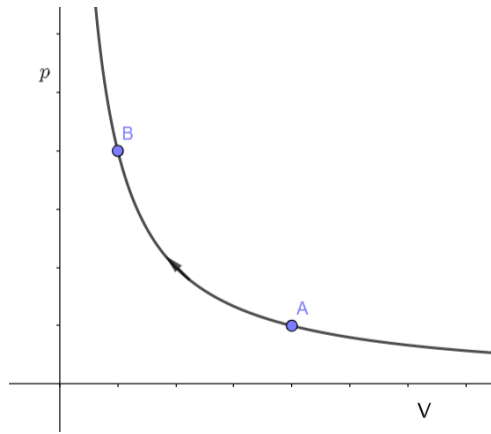


Figura 6: Compressione isoterma rappresentata in un piano di Clapeyron.

La curva che descrive l'isoterma è un ramo d'iperbole infatti, se la temperatura è costante possiamo scrivere la funzione $p(V)$ come

$$pV = nR\theta$$

$$p = \frac{nR\theta}{V} = \frac{\text{cost}}{V}$$

Che è proprio la funzione che descrive un'iperbole.

Exercise 4. Un gas si espande come $p(V) = \frac{\text{cost}}{V^2}$, θ aumenta o diminuisce?

$$pV^2 = (pV) V = \text{cost}$$

$$(nR\theta) V = \text{cost}$$

$$\theta = \left(\frac{\text{cost}}{nR} \right) \frac{1}{V}$$

Da cui ne segue che se il volume aumenta la temperatura diminuisce.

Exercise 5. Un sub genera una bolla d'aria sott'acqua, a profondità h , di raggio $r_1 = 2$ mm. Quando arriva sulla superficie la bolla ha raggio $r_2 = 3$ mm. Supponendo la temperatura dell'aria all'interno della bolla costante e l'aria un gas perfetto, a che profondità si trova il sub, che pressione c'è a quella profondità?

Siano p_0 e V_0 pressione e volume sulla superficie e p e V a profondità h , possiamo scrivere in entrambi i casi l'equazione di stato dei gas per poi dividere membro a membro e ottenere la pressione a profondità h .

$$\begin{cases} p_0 V_0 = nR\theta \\ pV = nR\theta \end{cases}$$

$$\frac{p_0 V_0}{pV} = 1 \Rightarrow p = \frac{p_0 V_0}{V} = \frac{p_0 \cdot r_2^3}{r_1^3} = p_0 \left(\frac{3}{2} \right)^3 = 341972 \text{ Pa}$$

Per la legge di Stevino, la pressione a profondità h è uguale alla pressione atmosferica sulla superficie più la pressione generata dalla colonna d'acqua di altezza h sopra il sub. Possiamo eguagliare questa espressione della pressione a quella trovata in precedenza per ricavare h .

$$p = p_0 + \rho g h = p_0 \left(\frac{3}{2} \right)^3$$

$$h = \frac{p_0}{\rho g} \left(\left(\frac{3}{2} \right)^3 - 1 \right) = 24.53 \text{ m}$$

Exercise 6. Due bulbi sferici di volumi differenti $V_a = 3.18\text{l}$ e $V_b = 1.22\text{l}$ sono collegati da un tubo sottile (volume trascurabile) e hanno un gas perfetto al loro interno. Inizialmente si trovano entrambi a temperatura e pressione iniziale rispettivamente uguali:

$$\theta_{ai} = \theta_{bi} = 16\text{C}$$

$$p_{ai} = p_{bi} = 1.44\text{atm.} = 1.44 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

In seguito si riscalda A fino a portarlo a $\theta_{af} = 108 \text{ C}$ mantenendo $\theta_{bf} = 16 \text{ C}$. Si calcoli la pressione finale del sistema $p_{af} = p_{bf} = p_f$.

Osserviamo che se il volume rimane costante e la pressione nei due bulbi è uguale, nonostante la differenza di temperatura, allora si sarà verificato uno spostamento di moli da A a B in modo da bilanciare l'aumento di temperatura con la diminuzione di moli. Possiamo scrivere, essendo il sistema chiuso (non scambia massa con l'esterno)

$$n_a + n_b = n'_a + n'_b$$

A partire dall'equazione di stato dei gas isoliamo n e sostituiamo

$$\begin{cases} n_a = \frac{p_{ai}V_a}{R\theta_{ai}} & n_b = \frac{p_{bi}V_b}{R\theta_{bi}} \\ n'_a = \frac{p_{af}V_a}{R\theta_{af}} & n'_b = \frac{p_{bf}V_b}{R\theta_{bf}} \end{cases}$$

$$\frac{p_{ai}V_a}{R\theta_{ai}} + \frac{p_{bi}V_b}{R\theta_{bi}} = \frac{p_{af}V_a}{R\theta_{af}} + \frac{p_{bf}V_b}{R\theta_{bf}}$$

$$p_f = p_0 \left[\frac{V_a + V_b}{V_a + \frac{\theta_{bi}}{\theta_{bf}} V_b} \right]$$

4 GAS REALI

A partire dall'astrazione dei gas perfetti vogliamo trovare un modo per descrivere i **gas reali**. Diamone prima una definizione

Definition 7. Un gas è detto **reale** se vale almeno una delle due seguenti condizioni

- Il volume delle molecole non è trascurabile rispetto a quello del contenitore. La somma dei volumi delle singole molecole di gas è detto **covolume**.
- Le interazioni intermolecolari a lungo raggio non sono trascurabili.

Definition 8. Il **covolume** è il limite a cui tende il volume di un gas reale quando la temperatura tende allo zero assoluto (allo zero assoluto le molecole sono massimamente vicine fra loro).

Per lo studio dei gas reali esistono più approcci, ne vedremo uno efficace dal punto di vista pratico cioè lo **sviluppo del viriale** ed uno più profondo dal punto di vista teorico che si basa sulla correzione dell'equazione di stato dei gas perfetti.

4.1 Sviluppo del viriale

Definiamo il coefficiente di compressione per i gas reali come

$$z_p \equiv \frac{pV}{nR\theta}$$

Può essere definito anche rispetto alla densità come

$$z_\rho \equiv \frac{p}{R\theta\rho}$$

Se sviluppiamo in serie di Taylor otteniamo

$$\begin{aligned} z(p) &= 1 + Ap + Bp^2 + Cp^3 + \dots \\ z(\rho) &= 1 + A'\rho + B'\rho^2 + C'\rho^3 + \dots \end{aligned}$$

I parametri A, B, C,... sono misurabili sperimentalmente, variano da gas a gas e anche in base alla temperatura. Sono molto utili a livello pratico e sono tabulati. Come appare chiaro dalla definizione di z_p , sarà paria 1 per i gas perfetti e maggiore o minore di uno per i gas reali; possiamo così valutare quanto uno specifico gas ad un valore esatto di pressione e temperatura, si discosti dalle condizioni di gas perfetto. La variazione dal valore ideale di 1 è dovuta dalle interazioni intermolecolari, il fatto che z_p può essere maggiore o minore di 1 è dovuto al fatto che possono verificarsi interazioni attrattive o repulsive.

4.2 Correzione dell'equazione dei gas perfetti

La strategia di questo approccio sta nel modificare la legge di stato dei gas perfetti, aggiungendo due parametri che tengano conto delle due condizioni che differenziano i gas reali dai perfetti: le interazioni intermolecolari ed il covolume. Cominciamo con il chiederci come cambia il volume di un gas reale rispetto ad uno perfetto: il volume di un gas reale sarà sicuramente maggiore di quello di un gas perfetto perché bisognerà tener conto anche del volume delle singole molecole. Ogni mole ha un volume b , il covolume è dato dagli n moli di volume b , dunque

$$V_{reale} = V_{ideale} + nb$$

Riflettiamo ora su come cambia la pressione nei gas reali rispetto ai perfetti. A livello microscopico la pressione è data dalle collisioni delle molecole con le pareti

del recipiente che contengono il gas, essendo le forze a lungo range di tipo attrattivo queste frenano le molecole dall'urtare. Ciò provocherà, macroscopicamente, una diminuzione di pressione. Possiamo dunque scrivere

$$p_{\text{reale}} = p_{\text{ideale}} - ?$$

Per ricavare il termine di variazione di pressione prendiamo in considerazione una superficie infinitesima ds del contenitore di un gas ed una molecola che sta per collidere sulla superficie. Se, nel caso di gas perfetto, le interazioni intermolecolari fossero trascurabili, la molecola colliderebbe indisturbata producendo una pressione infinitesima, la somma di tutte le pressioni infinitesime producono la p_{ideale} . Se però dovessimo tener conto delle interazioni intermolecolari si avrebbe una variazione di pressione rispetto a quella ideale. Indichiamo la variazione di pressione infinitesima dovuta al rallentamento di una singola molecola a causa delle interazioni con dp_i . Chiaramente, più molecole ci sono in una porzione di volume, più le interazioni saranno forti, dp_i è dunque proporzionale alla densità del gas ρ .

$$dp_i = k\rho$$

La variazione di pressione totale dp_{tot} sarà formata dalla somma di tutte le variazioni infinitesime delle singole molecole ma sarà anch'essa proporzionale alla densità del gas poiché maggiore il numero di particelle, maggiori saranno le collisioni, e quindi la variazione di pressione.

$$dp_{\text{tot}} = k' dp_i \rho = k k' \rho^2 \propto \rho^2$$

Essendo $\rho \propto \frac{n}{V}$ (dove n è il numero di moli), possiamo scrivere

$$p_{\text{reale}} = p_{\text{ideale}} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

Dove a è una costante di proporzionalità.

Possiamo ora sostituire i valori di V_{reale} e p_{reale} nell'equazione di stato dei gas perfetti

$$p_{\text{ideale}} = p_{\text{reale}} + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad V_{\text{ideale}} = V_{\text{reale}} - bn$$

$$p_{\text{ideale}} V_{\text{ideale}} = \left(p_{\text{reale}} + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V_{\text{reale}} - bn) = nR\theta$$

Questa è fondamentalmente l'equazione che cercavamo.

Le costanti a e b sono dette **costanti di van der Waals**.

	$a, \text{bar L}^2 \text{mol}^{-2}$	$b, \text{L mol}^{-1}$
H ₂	0.2452	0.0265
He	0.0346	0.0238
Gas ideale	0	0
N ₂	1.370	0.0387
CO	1.472	0.0395
O ₂	1.382	0.0319
CH ₄	2.303	0.0431
NF ₃	3.58	0.0545
CO ₂	3.658	0.0429
N ₂ O	3.852	0.0444
C ₂ H ₆	5.580	0.0651
NH ₃	4.225	0.0371
SF ₆	5.580	0.0651
C ₃ H ₈	9.39	0.0905
SO ₂	7.857	0.0879

Figura 7: Alcuni valori delle costanti a e b tabulati

Possiamo renderla più leggibile sostituendo il volume molare (indicato con v minuscola), in questo modo l'equazione studia una sola mole di gas.

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

Proviamo ora a disegnare la funzione $p(v)$ per la CO_2 sul piano di Clapeyron

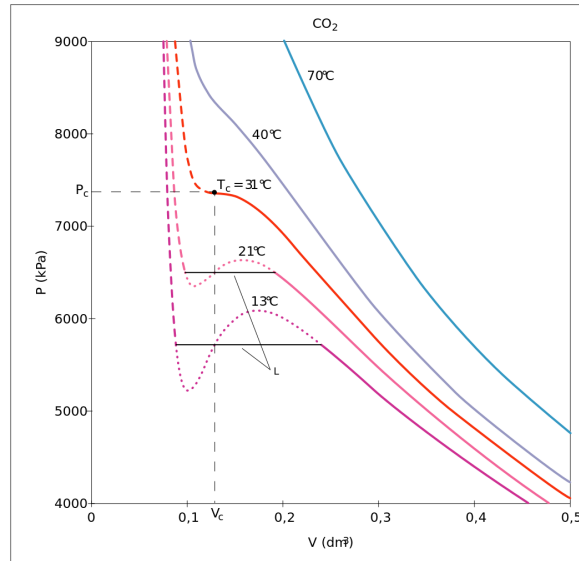


Figura 8: Rappresentazione di curve di stato per la CO_2 a diverse temperature.

Ogni curva corrisponde ad un valore di temperatura. Come vediamo, per alte temperature si ha una figura che approssima un ramo d'iperbole, proprio come per i gas perfetti, ciò perché le molecole hanno più energia cinetica e risentono meno delle interazioni intermolecolari. Diminuendo la temperatura osserviamo che la curva comincia a piegarsi fino ad arrivare ad una temperatura critica in cui si genera un flesso. Con considerazioni matematiche è possibile calcolare le coordinate (pressione e volume molare critici) del flesso a temperatura critica θ_c . Innanzi tutto poniamo derivata prima e seconda uguali a zero per poi dividere membro a membro, ricavare il volume molare critico, sostituirlo in una delle due equazioni e ricavare θ_c (si presuppone che a e b siano noti).

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R\theta_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2R\theta_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{R\theta_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \\ \frac{2R\theta_c}{(v_c - b)^3} = \frac{6a}{v_c^4} \end{cases}$$

$$\frac{2}{(v_c - b)} = \frac{3}{v_c}$$

$$\Rightarrow v_c = 3b$$

$$\Rightarrow \theta_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Una volta trovati θ_c e v_c sostituiamo nell'equazione dei gas reali per ottenere p_c

$$\begin{aligned} p_c &= \frac{R\theta_c}{v_c - b} - \left(\frac{a}{v_c^2}\right) = \\ &= \frac{R \frac{8a}{27Rb}}{3b - b} - \left(\frac{a}{9b^2}\right) = \frac{a}{27b^2} \end{aligned}$$

Se invece a e b non fossero conosciuti, è possibile misurarli con le seguenti relazioni, derivanti dal precedente sistema.

$$\begin{cases} a = \frac{9}{8} R \theta_c v_c \\ b = \frac{v_c}{3} \end{cases}$$

È inoltre interessante calcolare il valore della costante di compressione alla temperatura critica (z_c) sostituendo i valori di volume pressione e temperatura critici ottenuti.

$$z_c = \frac{p_c v_c}{R \theta_c} = \frac{3}{8}$$

Ne deduciamo che il coefficiente di compressione di qualsiasi gas reale al punto critico è costante ed è pari a $\frac{3}{8}$. Questa è un'occasione per valutare se la teoria sviluppata si adatti bene all'esperienza, effettivamente i gas reali alla temperatura critica presentano con buona approssimazione di questo coefficiente di compressione.

Tornando al grafico (8), le curve al di sotto della temperatura critica presentano una regione all'interno della quale il modello teorico non rispecchia la realtà; sperimentalmente si nota infatti un andamento costante, perché? Ciò è dovuto al cambiamento di stato (detto anche transizione di fase) del gas che comincia a condensare, producendo goccioline d'acqua. In questa regione il materiale si trova allo stato di **vapore saturo**: se si diminuisce il volume diminuiscono le molecole di gas e aumentano quelle di liquido. Ad un certo punto, quando il vapore sarà diventato completamente liquido, al diminuire del volume si avrà un aumento di pressione enorme, che conferisce l'alta pendenza delle curve nel lato sinistro. Ciò avviene perché un liquido è praticamente incompressibile (servono pressioni enormi). Esiste inoltre un'altra regione in cui il gas è allo stato di **vapore** (si veda 9).

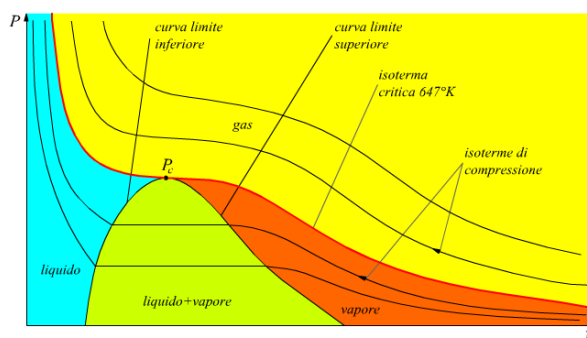


Figura 9: Diagramma di fase dell'acqua in cui sono distinte, con colori diversi, le regioni in cui si ha una specifica fase.

Data una curva di van der Waals, è possibile trovare il segmento in cui la pressione è costante (transizione di fase vapore-liquido) seguendo la **costruzione di Maxwell**. Basterà scegliere il segmento che rende uguali le aree contenute fra la curva sovrastante il segmento ed il segmento stesso e fra il segmento e la curva sottostante il segmento. Una motivazione di questo metodo è fornita in appendice

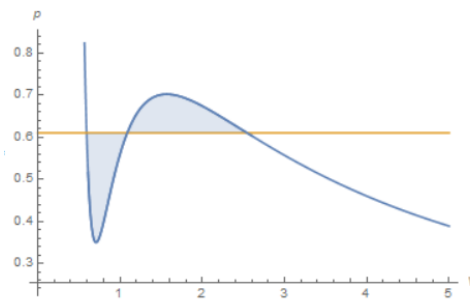


Figura 10: Il segmento compreso fra le intersezioni retta-curva rappresenta la transizione di fase, per ricavarlo bisogna che le due aree siano uguali.

Il volume nell'estremità destra del segmento è il volume occupato dal gas quando è saturo (V_g), cioè quando una variazione infinitesima di volume fa cominciare la condensazione mentre il volume alla sinistra del segmento è quello occupato dal liquido ottenuto a seguito della transizione di fase (V_l). Tutti i valori di V_g e V_l al variare della temperatura formano una parabola rovesciata, con vertice nel punto di temperatura critica, che corrisponde con la regione a pressione costante a cui si accennava sopra.

Possiamo disegnare un grafico 3D in cui nel terzo asse poniamo la temperatura (fino ad ora abbiamo disegnato su uno stesso grafico 2D diverse sezioni del grafico 3D al variare di θ) per distinguere 5 regioni: gas, vapore, vapore-liquido, liquido, solido più una sesta, non indicata nel grafico 3D ma presente in 12 detta **regione supercritica** in cui si ha una condizione intermedia fra liquido e gas.

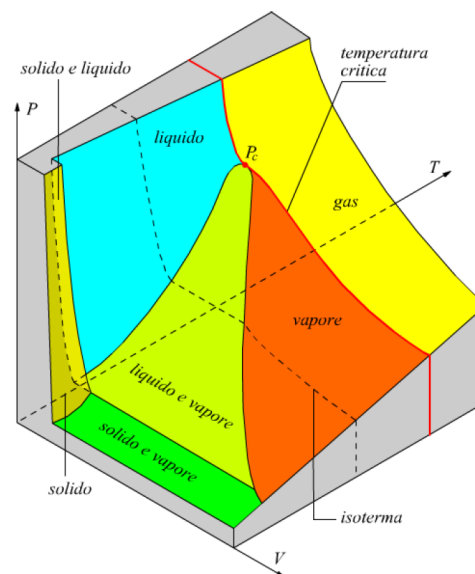


Figura 11: Versione 3D del diagramma di fase.

Infine, osserviamo che sotto una determinata temperatura avviene la transizione allo stato solido e che possiamo individuare un segmento in cui si ha uno stato intermedio fra quello di solido vapore e liquido, quelli sono i punti tripli al variare della temperatura. È possibile applicare la regola delle fasi di Gibbs (che in seguito sarà dimostrata): dette N il numero di variabili intensive indipendenti, F il numero di fasi e C il numero di componenti indipendenti che formano il composto, la legge di Gibbs afferma

$$N = C + 2 - F$$

Ciò si applica perfettamente alla temperatura critica, infatti in questo caso $C = 1$, $F = 3$ e allora avremo zero gradi di libertà, cioè un punto. Per il punto triplo invece avremo 1 grado di libertà e quindi una retta (con parametro V) e così via. Inoltre, possiamo guardare la proiezione del grafico 3D sul piano PT per ottenere diverse informazioni.

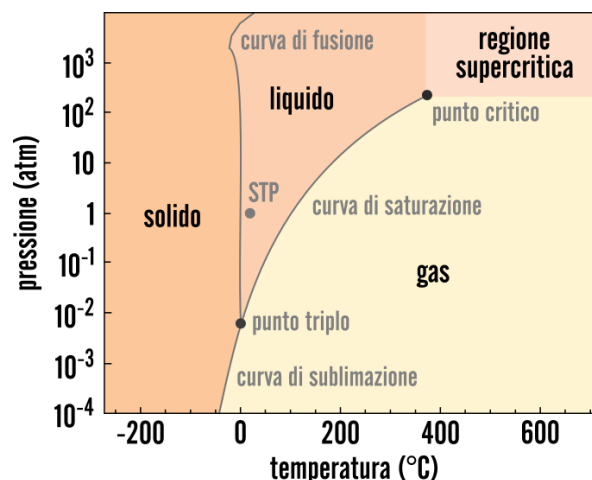


Figura 12: Diagramma di fase sul piano PT

Le curve (una per la solidificazione, una per la liquefazione e una per la sublimazione) sono l'insieme delle temperature di passaggio di stato possibili al variare della pressione. Ad esempio, vediamo come la temperatura di ebollizione aumenti all'aumentare della pressione. Inoltre possiamo apprezzare il punto triplo: l'intersezione delle tre curve. Il processo di cambiare stato da liquido a gassoso a temperatura costante variando la pressione si chiama cavitazione. Per temperature superiori a quella critica lo stato è detto **supercritico**, con caratteristiche intermedie fra quelle di liquido e di gas.

5 TEORIA CINETICA DEI GAS

Vogliamo ora interpretare alcune grandezze fisiche macroscopiche introdotte precedentemente, (in particolare pressione e temperatura) dal punto di vista microscopico. Per far ciò, a partire dalla teoria della meccanica classica costruiremo il modello di una scatola piena di gas perfetto e la analizzeremo dal punto di vista microscopico. Se il modello e la teoria sono corretti, allora dovremo avere un riscontro empirico nella realtà, altrimenti dovremo modificare il modello (problema relativamente risolvibile) o, più drammaticamente, dovremo modificare la teoria. Cominciamo con il definire le caratteristiche del nostro modello.

1. Numero N di molecole nel cubo molto grande
2. Covolume trascurabile (molecole puntiformi)
3. Interazioni intermolecolari a lungo raggio trascurabili e interazioni a corto raggio (urti tra molecole o tra molecola e parete) totalmente elastiche
4. Caos molecolare (ovvero isotropia e omogeneità delle molecole nel volume)

Vediamo ora se un cm^3 di aria rispetta queste condizioni:

1) Calcoliamo il numero di molecole di aria in un cm^3 .

$$pV = nR\theta = \frac{N}{N_a}R\theta$$

$$N = \frac{pVN_a}{R\theta} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6} \cdot 610^{23}}{8.314 \cdot 300} = 2.510^{19} \text{ molecole}$$

Che è sufficientemente grande, anche su scale locali, per consentire un approccio statistico al problema, infatti l'incertezza sulla media sarebbe, considerando che questo sia un esperimento di conteggio, $\frac{1}{\sqrt{N}}$.

2) Assumendo per le molecole di O_2 ed N_2 (i maggiori costituenti dell'aria) un diametro di 1.7 , stimiamo la frazione di volume libero di cui dispone ogni molecola del punto 1

$$d = 1.7$$

$$V_{1\text{mol}} = N \frac{4}{3} \pi \frac{d^3}{2} \simeq N \frac{d^3}{2} \simeq 610^{-11} \text{ m}^3$$

$$r = \frac{V_{1\text{mol}}}{V_c} = \frac{610^{-11}}{10^{-6}} = 610^{-5} \text{ m}^3$$

Dove V_c è il volume della scatola di lato l che contiene il gas ed r è un coefficiente che indica il rapporto fra il covolume di una mole di gas (ovvero la somma dei volumi occupati dalle sue particelle) ed il volume del contenitore, che consideriamo abbastanza bassa.

3) Possiamo stimare la distanza media tra le molecole dividendo il volume del contenitore per il numero di molecole, così da sapere il volume che ha a disposizione ogni molecola. Se immaginiamo questo volume cubico possiamo poi farne a radice cubica per ottenere la distanza media fra molecole.

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{V_c}{N}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-6}}{2.510^{19}}} = 3.410^{-3} \text{ m} \simeq 34$$

Questa distanza è circa 20 volte il diametro della molecola media d'aria (citato nel punto 2). Visto che il valore r_{min} (ovvero la distanza a cui potenziale attrattivo e repulsivo si eguagliano) è comparabile a quello del diametro della molecola, anch'esso

sarà 20 volte minore al valore calcolato di λ , ciò vuol dire che le molecole ad una distanza λ sono in una regione sufficientemente a destra del grafico di Lennard-Jones per stimare le interazioni a lungo raggio trascurabili. Infine, gli urti con le pareti sono chiaramente elastici poiché le molecole d'aria sono tanto piccole da poter essere approssimate a puntiformi, cioè senza gradi di libertà interni mentre gli urti fra molecole, essendo la scatola prevalentemente vuota (a causa del rapporto r molto basso) non avverranno praticamente urti fra molecole.

4) Omogeneità significa che la densità è costante in tutto il recipiente (cioè non ci sono addensamenti o rarefazioni) mentre isotropia vuol dire che non ci sono direzioni privilegiate, ovvero che per ogni molecola che si muove in un verso ne esiste un'altra che si muove in verso opposto. Ciò si traduce in una velocità media nulla ovvero $\sum_i \vec{v}_i = 0$. Il gas è macroscopicamente fermo.

Possiamo ora calcolare la pressione che genera il gas sulla parete, concentriamoci sulla parete S_x di destra, perpendicolare all'asse x . Calcoliamo la pressione come l'impulso complessivo scambiato in un certo intervallo di tempo dall'insieme delle molecole con la parete. Considerando inizialmente una qualsiasi particella i -esima di velocità \vec{v}_i che si muove obliquamente e collide con la parete destra, si avrà che la componente della velocità in x cambierà di segno mentre le altre componenti rimarranno invariate.

$$\begin{cases} v'_{ix} = -v_{ix} \Rightarrow \Delta q_{ix} = -mv'_{ix} - (mv_{ix}) = -2mv_{ix} \\ v'_{iy} = v_{iy} \Rightarrow \Delta q_{iy} = 0 \\ v'_{iz} = v_{iz} \Rightarrow \Delta q_{iz} = 0 \end{cases}$$

In un intervallo di tempo Δt la particella i -esima colpisce la parete destra un numero di volte unicamente proporzionale alla componente x di \vec{v}_i per l'intervallo di tempo (ovvero lo spazio percorso in quel tempo) e inversamente proporzionale alla distanza che deve compiere, che sarà $2l$ ovvero due volte il lato del cubo.

$$\begin{aligned} n_u &= \frac{|v_{ix}|\Delta t}{2l} \\ |\Delta Q_{ix}| &= |\Delta q_{ix}|n_u = (2m|v_{ix}|)\frac{|v_{ix}|\Delta t}{2l} = mv_{ix}^2 \frac{\Delta t}{l} \\ |\Delta Q_x| &= \sum_i |\Delta Q_{ix}| = \frac{m\Delta t}{l} \sum_i v_{ix}^2 \end{aligned}$$

Dove nella penultima riga abbiamo moltiplicato l'impulso generato da un urto per il numero d'urti in un intervallo di tempo Δt mentre nell'ultima abbiamo tenuto conto di tutte le particelle sommando gli i impulsi. Quest'ultima forma rappresenta l'impulso esercitato dalle collisioni di una molecola con la parete in un intervallo di tempo Δt . Possiamo ora volutare la forza e la pressione esercitati dalla molecola in un intervallo di tempo.

$$\begin{aligned} F_x &= \frac{|\Delta Q_x|}{\Delta t} = \frac{m}{l} \sum_i v_{ix}^2 \\ p_x &= \frac{F_x}{S_x} = \frac{1}{l^2} \frac{m}{l} \sum_i v_{ix}^2 = \frac{m}{l^3} \sum_i v_{ix}^2 = \frac{m}{V_c} \sum_i v_{ix}^2 \end{aligned}$$

Possiamo ripetere considerazioni analoghe per ottenere l'espressione della pressione sulle altre pareti

$$\begin{cases} p_x = \frac{m}{V_c} \sum_i v_{ix}^2 \\ p_y = \frac{m}{V_c} \sum_i v_{iy}^2 \\ p_z = \frac{m}{V_c} \sum_i v_{iz}^2 \end{cases}$$

Per l'ipotesi del caos molecolare, non esiste una direzione privilegiata verso cui si muovono le molecole per cui le velocità nei diversi assi sono statisticamente uguali. Per l'ipotesi di un N molto grande le fluttuazioni statistiche sono molto ridotte per cui possiamo approssimare, entro gli errori di misura, che

$$p_x = p_y = p_z \equiv p$$

Abbiamo così ricavato il **principio di Pascal**, che afferma, in forma semplice, che la pressione esercitata da un fluido su un contenitore è uguale in ogni punto della superficie.

Possiamo dunque scrivere

$$p_x + p_y + p_z = 3p = \frac{m}{V} \sum_i (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \frac{m}{V} \sum_i v_i^2$$

$$pV = \frac{m}{3} \sum_i v_i^2$$

Possiamo introdurre la velocità quadratica media, per poi sostituirla nella formula ed effettuare alcuni passaggi

$$\overline{v^2} \equiv \sum_i \frac{v_i^2}{N}$$

$$pV = \frac{m}{3} N \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}$$

Dove $\bar{\epsilon}$ è detta energia cinetica media ed è definita come

$$\bar{\epsilon} \equiv \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \sum_i \frac{v_i^2}{N}$$

La connessione per passare dall'approccio microscopico a quello macroscopico ci è offerta dall'equazione di stato dei gas perfetti

$$pV = nR\theta = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}$$

$$\Rightarrow \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_a} \theta = \frac{3}{2} k_b \theta \quad (8)$$

dove nell'ultimo passaggio è stata sostituita la costante k , detta **costante di Boltzmann**, definita come

$$k_b = \frac{R}{N_a}$$

misurabile mediante esperimenti, come quello di Perrin sul moto browniano.

La (8) collega la temperatura (grandezza macroscopica) all'energia cinetica media (grandezza microscopica), ciò ci suggerisce che misurare la temperatura è perfettamente equivalente a misurare l'energia cinetica media in una diversa unità di misura, che differisce dai kelvin semplicemente per una costante. Ora è possibile introdurre il concetto di **zero assoluto** ovvero, il limite inferiore di temperatura possibile (solamente approssimabile) in cui tutte le molecole del gas sono in quiete, cioè quando hanno energia cinetica nulla (in realtà secondo la meccanica quantistica questa affermazione è falsa ma questo esula dal presente ambito di studio).

5.1 Energia cinetica e gradi di libertà

È utile notare che il 3 al denominatore nella (8) proviene dai 3 gradi di libertà della molecola di gas, che è ipotizzato perfetto e dunque come formato da particelle

puntiformi con 3 d.o.f. (che da ora chiameremo ν). Intuitivamente, ripercorrendo i passi fatti, a causa del caos molecolare siamo portati ad aggiungere uno stesso termine ($\frac{1}{2}k\theta$) per ogni grado di libertà.

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}k\theta + \frac{1}{2}k\theta + \frac{1}{2}k\theta$$

Esiste un teorema che generalizza e formalizza questa intuizione (per ora si fornisce solo l'enunciato, che verrà dimostrato in seguito).

Theorem 1 (Equipartizione delle energie). *Ad ogni grado di libertà ν che compare quadraticamente nell'espressione dell'energia si associa il valore $\frac{1}{2}k\theta$*

Possiamo così riscrivere la formula dell'energia

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon} &= \frac{\nu}{2}k\theta \\ \theta &= \frac{2\bar{\epsilon}}{k\nu}\end{aligned}\tag{9}$$

Si approfondisce il significato fisico di questo risultato nella sezione (9.3)

5.2 k_b come costante esatta

Dal novembre 2018 si è decisa una nuova strategia di misurazione del grado Kelvin: si è definita la k_b come costante con il valore esatto

$$k_b \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23}$$

priva di errore, si è dunque definita la temperatura di 1 Kelvin come la temperatura che possiede un corpo la cui energia cinetica media per ogni grado di libertà è $\frac{k_b}{2}$. Inoltre, dalla definizione della costante di Boltzmann, ricaviamo che l'aumento di un Kelvin di temperatura di una sostanza corrisponde ad un aumento di energia cinetica media di k_b Kelvin.

$$1 \text{ K} = k_b \text{ J}$$

Ecco il fattore di conversione da Kelvin a Joule.

Nella fisica nucleare non è comodo usare i Joule, unità di misura utile nel mondo macroscopico, per questo si fa uso degli **elettronvolt**, definito come l'energia di un elettrone accelerato da un Volt. Da ciò si ha

$$1 \text{ eV} = q \text{ J}$$

Dove q è la carica dell'elettrone. Da ciò possiamo ricavare la relazione fra eV e J.

$$1 \text{ eV} = \frac{q}{k_b} \text{ K} = \text{J} = \frac{1.6 \cdot 10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \simeq 1.6 \cdot 10^4$$

5.3 Deduzione della p.d.f. delle velocità

Abbiamo dedotto il valore dell'energia cinetica media, calcolata mediante la velocità quadratica media. Vogliamo ora sapere quale sia la distribuzione delle velocità da cui si estrae la velocità quadratica media. Vogliamo trovare la p.d.f. di

$$v \equiv |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

Cominciamo con il ricavare la **p.d.f. congiunta** $f(v_x, v_y, v_z)$, ovvero la probabilità di avere contemporaneamente le velocità sui tre assi in un intorno di ampiezza infinitesima (distribuzione di probabilità trivariata). Per capire meglio cominciamo

consideriamo il caso con una velocità unidimensionale (p.d.f. monovariata); la p.d.f. è $f(v_x)$, per calcolare la probabilità che v_x stia in un intorno basterà integrare fra gli estremi di quell'intorno

$$P(v'_x < v_x < v'_x + dv_x) = \int_{v'_x}^{v'_x + dv_x} f(v_x) dv_x$$

Estendendo il concetto ai 3 assi si parla di p.d.f. congiunta (in questo caso congiunta è sinonimo di trivariata) che sarà $f(v_x, v_y, v_z)$, per trovare la probabilità ora dobbiamo fare un integrale triplo

$$P(v'_x < v_x < v'_x + dv_x, v'_y < v_y < v'_y + dv_y, v'_z < v_z < v'_z + dv_z) = \int_{v'_x}^{v'_x + dv_x} \int_{v'_y}^{v'_y + dv_y} \int_{v'_z}^{v'_z + dv_z} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Possiamo vedere la probabilità P geometricamente su un grafico $f(v)$ su v 3D come la probabilità che la velocità sia contenuta in un parallelepipedo di lati dv_x, dv_y, dv_z . Essendo la velocità su ogni asse indipendente dalle altre la probabilità di trovare in un intorno specifico ogni componente della velocità sarà semplicemente il prodotto delle probabilità delle singole componenti.

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} P(v'_x < v_x < v'_x + dv_x, v'_y < v_y < v'_y + dv_y, v'_z < v_z < v'_z + dv_z) = \\ P(v'_x < v_x < v'_x + dv_x) P(v'_y < v_y < v'_y + dv_y) P(v'_z < v_z < v'_z + dv_z) = \\ \int_{v'_x}^{v'_x + dv_x} f(v_x) dv_x \cdot \int_{v'_y}^{v'_y + dv_y} f(v_y) dv_y \cdot \int_{v'_z}^{v'_z + dv_z} f(v_z) dv_z \end{aligned}$$

A noi interessa la distribuzione del modulo delle velocità delle molecole dunque la p.d.f. congiunta che cerchiamo deve dipendere da $(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ ovvero il modulo della velocità (non ci interessa la radice ma semplicemente che dipenda dalla somma quadratica, in modo da annullare il contributo del segno). Ne segue che la p.d.f. deve rispettare la condizione

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (11)$$

Come intuì lo stesso Maxwell, l'unica funzione che rispetta contemporaneamente le condizioni (10) e (11) è quella esponenziale, infatti

$$e^{a^2+b^2+c^2} = e^{a^2} e^{b^2} e^{c^2}$$

Dunque possiamo ipotizzare che la p.d.f. della velocità è

$$\begin{aligned} f(v_x) &= \eta e^{\pm \xi v_x^2} \\ f(v_x, v_y, v_z) &= f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = \\ \eta e^{-\xi v_x^2} \cdot \eta e^{-\xi v_y^2} \cdot \eta e^{-\xi v_z^2} &= \eta e^{-\xi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \end{aligned}$$

Possiamo escludere il "+" da $\eta e^{\pm \xi v_x^2}$ sin da subito sia per considerazioni matematiche, infatti l'integrale della funzione da $-\infty$ a $+\infty$ deve fare 1 e se non fosse un esponente negativo l'integrale andrebbe ad infinito; ma anche per considerazioni fisiche, infatti se la densità di probabilità fosse sempre crescente allora sarebbe sempre molto più probabile trovare molecole molto veloci rispetto a molto lente, ciò è chiaramente assurdo perché ci aspettiamo un valore di velocità medio e nelle code della distribuzione valori molto alti e molto bassi egualmente poco probabili.

Con il segno meno abbiamo dunque una p.d.f. del tipo di una gaussiana. Ricaviamo dunque le costanti η e ξ . La prima la ricaviamo sfruttando la condizione di normalizzazione ad 1 delle p.d.f.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = \eta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi v_x^2} dv_x = 1$$

Questo è detto **integrale di Laplace**, dalla risoluzione ne risulta che

$$\eta = \sqrt{\frac{\xi}{\pi}}$$

Per ricavare ξ , calcoliamo la velocità quadratica media ricordando la definizione di momento del secondo ordine di una p.d.f.

$$\begin{aligned}\overline{v_x^2} &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_i) dv_x = \frac{1}{2\xi} \\ \Rightarrow \overline{v^2} &= \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_i^2} = \frac{3}{2\xi}\end{aligned}$$

Ricordando ora la relazione che lega velocità quadratica media e temperatura (8) sostituiamo

$$\begin{aligned}\frac{3}{2}k_b\theta &= \bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} \\ \overline{v^2} &= \frac{3k_b\theta}{m} \\ \Rightarrow \xi &= \frac{m}{2k_b\theta} \quad \eta = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b\theta}}\end{aligned}$$

Possiamo dunque riscrivere la p.d.f. della velocità su un singolo asse

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b\theta}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_b\theta}}$$

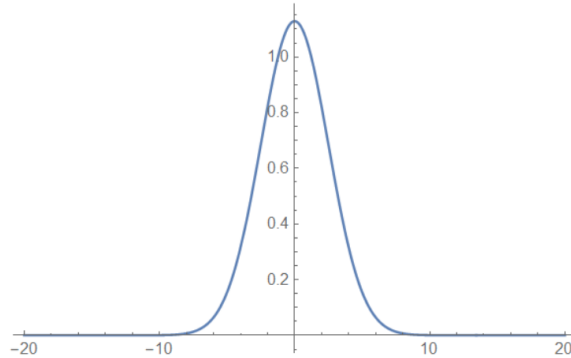


Figura 13: Funzione di distribuzione di probabilità (p.d.f.) della velocità lungo l'asse x (gaussiana).

Osservando questa p.d.f. gaussiana possiamo trarne alcune caratteristiche fondamentali:

$$\mu = 0 \quad \sigma = \sqrt{\frac{k_b\theta}{m}}$$

Il fatto che la curva abbia media in zero non ci stupisce poiché, essendo in ipotesi di caos molecolare le velocità di segno diverso si cancellano statisticamente. Inoltre notiamo che la varianza, ovvero la larghezza della curva, è direttamente proporzionale alla temperatura, ciò avviene perché l'aumento di temperatura equivale ad un aumento delle velocità, che continueranno ad annullarsi reciprocamente ma che non saranno singolarmente nulle.

Essendo le p.d.f. indipendenti, per ottenere la p.d.f. congiunta basta moltiplicarle

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_b\theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_b\theta}} = \left(\frac{m}{2\pi k_b\theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_b\theta}}$$

A partire dalla congiunta possiamo ricavare la p.d.f. del modulo del vettore velocità. Se la $f(v_x, v_y, v_z)$ era rappresentabile geometricamente come un cubo all'interno del quale si trovava la probabilità di trovare una molecola nell'intorno di un'esatta terna di valori (ad esempio $v_x \in I_{dx}(a), v_y \in I_{dy}(b), v_z \in I_{dz}(c)$). Noi vogliamo invece trovare una p.d.f. che ci dica la probabilità che il modulo del vettore velocità si trovi in un certo intorno cioè $\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \in I_{dv}(v)$. Risulta chiaro che esistono diverse terne di intorni che soddisfano quest'ultima relazione. In particolare l'insieme di queste terne è il luogo geometrico dei punti a distanza dal centro compresa fra v e $v+dv$. Chiaramente otterremo un guscio sferico di spessore dv . Per calcolare la p.d.f. ($\rho(v)$) moltiplichiamo il volume del guscio per la probabilità associata all'unità di volume (ovvero quella del cubetto $f(v_x, v_y, v_z)$)

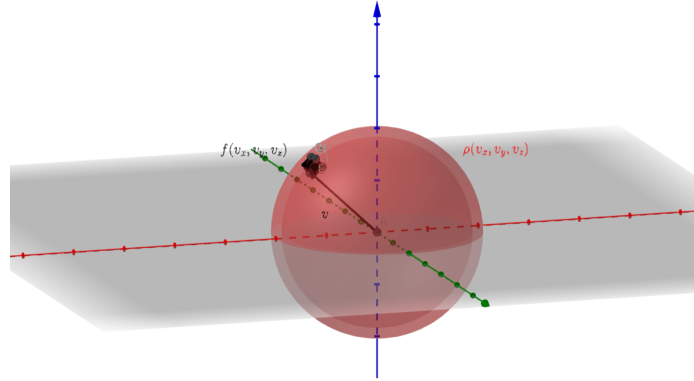


Figura 14: Grafico qualitativo della p.d.f. $\rho(v_x, v_y, v_z)$ a confronto con quella di $f(v_x, v_y, v_z)$

$$\rho(v)dv = f(v_x, v_y, v_z)4\pi v^2 dv$$

$$\rho(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_b\theta} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_b\theta}} \quad (12)$$

Questa è detta di **p.d.f. di Maxwell-Boltzmann**. Offre una quantità di informazioni molto interessanti: possiamo calcolare il modulo velocità media ad ogni temperatura, conoscere il numero di molecole atteso che abbia una velocità compresa in un certo intervallo. È interessante che con questo grafico possiamo spiegare un semplice evento della vita quotidiana: perché i panni si asciugano una volta stesi? In teoria per far evaporare l'acqua bisognerebbe riscaldare l'acqua ad un punto tale che l'energia cinetica delle singole molecole è tale da rompere i legami intermolecolari e "scappare", se però non facciamo riscaldare i panni fino a 100 °C (temperatura di ebollizione dell'acqua) come fanno a scappare queste molecole? la risposta è che non tutte le molecole hanno la stessa velocità e che questa è distribuita in base ad una p.d.f.: esiste una soglia dopo la quale la velocità delle molecole è tale da poter rompere il legame, ed esiste una probabilità che si trovino molecole a questa velocità anche se in media le molecole hanno una velocità minore. Chiaramente, maggiore la temperatura maggiore sarà la probabilità di trovare molecole oltre questa soglia. Ecco perché al caldo i panni si asciugano più velocemente!

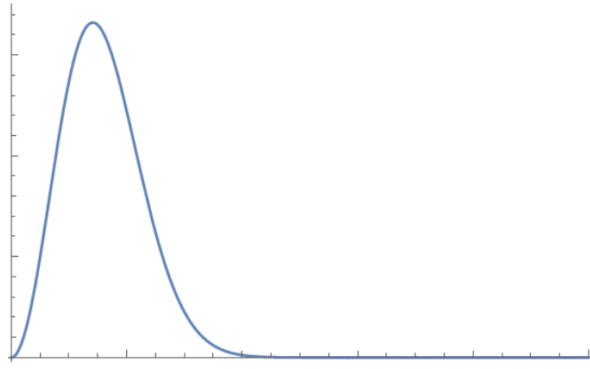


Figura 15: Funzione di distribuzione delle probabilità (p.d.f.) del modulo della velocità detta di Maxwell-Boltzmann

A partire da questa distribuzione possiamo ricavare alcuni parametri interessanti:

- Valore più probabile o moda

$$\rho'(v) = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2R\theta}{M}}$$

- Valore atteso o di aspettazione (applicando la definizione per distribuzioni continue)

$$\bar{v} = \int_{-\infty}^{\infty} v\rho(v)dv = \sqrt{\frac{8R\theta}{\pi M}}$$

- valore quadratico medio (applicando la definizione per distribuzioni continue)

$$\sqrt{v^2} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} v^2 \rho(v)dv \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3k\theta}{m}} = \sqrt{\frac{3R\theta}{M}}$$

Si noti che questi valori, nonostante simili, non sono uguali, ciò è dovuto all'asimmetria della distribuzione.

$$v_p < \bar{v} < \sqrt{v^2}$$

Exercise 7. Calcolare i valori tipici delle velocità molecolari di H_2 e N_2 a temperatura ambiente (300 K).

$$\sqrt{v^2}_{H_2} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.3145 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}}} = 1934 \frac{m}{s}$$

$$\sqrt{v^2}_{N_2} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.3145 \cdot 300}{28 \cdot 10^{-3}}} = 493 \frac{m}{s}$$

5.4 Verifica sperimentale: il selettore di velocità

Vogliamo ora verificare empiricamente che la distribuzione trovata rispecchi la realtà. Esistono varie apparecchiature sperimentali che assolvono allo scopo, in questa sede ne descriveremo una delle più semplici e rudimentali: **il selettore di velocità**. Questo è formato da un contenitore cubico pieno di gas (il tutto a temperatura e pressione costanti) al quale su una faccia è applicato un foro da cui escono alcune molecole di gas con diverse velocità. Di fronte alla faccia forata è posizionato un

selettore, ovvero uno schermo a cui è applicato un ulteriore foro, allineato con il primo, che permette il passaggio solamente delle molecole in direzione ortogonale alla faccia del contenitore. Le molecole selezionate viaggeranno su una retta ed avranno diverse velocità. Una volta superato il selettore le molecole incontrano un cilindro di raggio R con una fenditura verticale che ruota sul suo asse a velocità angolare ω fissata; nella superficie interna del cilindro è posizionata una pellicola che riesce a rilevare l'impatto (cambiando colorazione) di una molecola. Ora, a seconda della velocità delle molecole il tempo impiegato nel percorrere il diametro del cilindro (da quando entrano la fenditura a quando collidono con il cilindro) è inversamente proporzionale alla velocità, dunque se la teoria è corretta dovremmo vedere una regione con molte collisioni in corrispondenza della velocità più probabile e poi sempre minori collisioni allontanandosi, con una diminuzione proporzionale a quanto previsto dalla distribuzione.

La dipendenza della distanza dalla velocità è

$$v = \frac{2R}{\Delta t} \Rightarrow \Delta t = \frac{2R}{v}$$

$$\Delta l = l - l_0 = \alpha R = \omega \Delta t = \omega \frac{2R}{v} R = \frac{2\omega R^2}{v}$$

Se immaginiamo, una volta finito l'esperimento, di srotolare il cilindro in un rettangolo, avremo che l_0 è il segmento passante per i punti medi delle basi del rettangolo ed l la posizione di una generica rilevazione di impatto di una molecola (dunque Δl sarà la distanza della rilevazione dal centro). Questa distanza è uguale all'angolo in radianti spazzato nel tempo Δt per il raggio (dalla definizione di radiante).

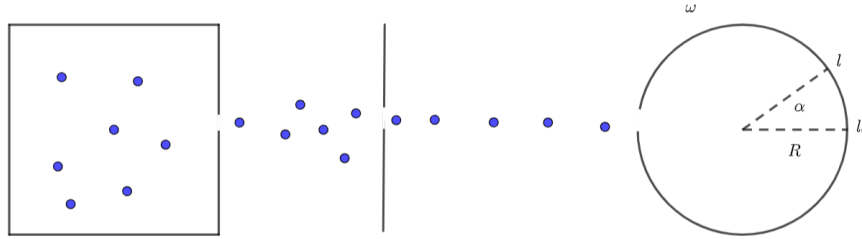


Figura 16: Diagramma dell'apparato sperimentale per la conferma empirica della distribuzione di Maxwell

Per trovare le velocità delle singole molecole basterà misurare la distanza Δl e inserirla nella formula

$$v = \frac{2R}{\Delta \tau}$$

$$\Delta l = \alpha R = \omega \Delta \tau R = \frac{\omega 2R^2}{v}$$

$$\Rightarrow v = \frac{2\omega R^2}{\Delta l}$$

Dalla distribuzione delle molecole nel cilindro è possibile ricavare la distribuzione delle velocità che è compatibile con una distribuzione Maxwelliana entro gli errori.

5.5 Ricavare la distribuzione delle energie da quella delle velocità

Per passare dalla p.d.f. delle velocità a quella delle energie, ci avvaliamo dell'uguaglianza

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \rho(v)dv \Rightarrow \rho(\varepsilon) = \rho(v)\frac{dv}{d\varepsilon}$$

dove le $\rho(x)$ indicano le rispettive p.d.f.

Conoscendo la relazione

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$$

Possiamo ricavare

$$\frac{dv}{d\varepsilon} = \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon}}$$

Da sostituire nell'espressione di $\rho(\varepsilon)$ insieme al noto $\rho(v)$ ricavato nella (12).

$$\rho(\varepsilon) = \left(\sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon}}\right) \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_b\theta}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_b\theta}} = 2\sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} \left(\frac{1}{k_b\theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_b\theta}} \quad (13)$$

5.6 Evaporazione ed atmosfera dei pianeti

Alcuni pianeti posseggono un'atmosfera più o meno grande, che riesce a trattenere diversi tipi di gas a seconda delle caratteristiche del pianeta. Una modello estremamente semplificato che descrive l'atmosfera di un pianeta è basato sulla distribuzione delle velocità delle molecole di un gas. L'atmosfera infatti trattiene il gas grazie alla forza di gravità del pianeta, essa però deve trattenere molecole che hanno una certa velocità, in particolare riuscirà a trattenere molecole che hanno velocità minore della velocità di fuga del pianeta. La velocità delle molecole dipende dalla temperatura dell'atmosfera mentre quella di fuga dalla massa e dal raggio del pianeta. Ne segue che la probabilità e il numero atteso di molecole che escano dall'atmosfera è

$$v_f = \sqrt{\frac{2Gm}{R}}$$

$$P(v > v_f) = \int_{v_f}^{+\infty} \rho(v)dv$$

$$N_{att} = N_{tot} \cdot P(v > v_f)$$

Dove N_{att} è il numero atteso di molecole che usciranno dall'atmosfera e N_{tot} quello totale. Si noti che questa probabilità è sempre maggiore di zero dunque, anche se molto lentamente, l'atmosfera dei pianeti evapora. Svolgiamo qualche esercizio per chiarire queste applicazioni della teoria:

Exercise 8. Calcolare il numero di molecole di N_2 atteso in un cm^3 d'aria a velocità compresa tra a e $b \frac{m}{s}$. (Il numero di molecole di N_2 in un cm^3 è già stato calcolato precedentemente)

$$N_{molecole} = 10^{13}$$

$$P(a < v < b) = \int_a^b \rho(v)dv$$

$$N_{att} = P(a < v < b) \cdot P(a < v < b)$$

Exercise 9. Un pianeta ha densità media $\rho = 5500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ e una temperatura atmosferica $\theta = 400\text{C} = 673, 15\text{K}$, la sua atmosfera trattiene l'ossigeno molecolare (O_2). Calcolare il raggio minimo del pianeta.

Consideriamo le componenti verticali delle velocità delle molecole di O_2 , se esso è trattenuto vuol dire che la sua velocità media è minore o uguale della velocità di fuga, per ottenere il raggio minore imponiamo

$$v_f = \sqrt{v^2}$$

$$\sqrt{\frac{3R\theta}{M}} = \sqrt{\frac{2Gm}{R}}$$

Dove M è la massa molare dell'ossigeno, m è la massa del pianeta ed R_p il suo raggio. Avendo la densità data sostituiamo al posto di m

$$\rho = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi R_p^3} = 5500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \Rightarrow m = \frac{4\pi R_p^3 \rho}{3}$$

$$\sqrt{\frac{3R\theta}{M}} = \sqrt{\frac{8G\pi R_p^2 \rho}{3}}$$

$$R_p = \left(\frac{9R\theta}{8G\pi \rho M} \right)^{\frac{1}{2}} \simeq 10\text{km}$$

Abbiamo dunque visto cos'è l'evaporazione, ovvero la fuga di alcune molecole a causa della loro velocità, maggiore di una certa soglia, che può essere data da diverse cause. Si noti che l'evaporazione è sempre presente nei liquidi a causa della casualità della variabile velocità per come descritta nella distribuzione di Maxwell.

Definition 9. Si dice evaporazione il fenomeno fisico per cui, a causa delle fluttuazioni casuali di velocità, vi è un cambiamento di stato di alcune molecole sulla superficie da liquido a gassoso quando la velocità della molecola supera la velocità di soglia.

5.7 Ebollizione

Se si aumenta la temperatura l'evaporazione avverrà più velocemente perché la curva della Maxwelliana sarà più spostata verso destra. Consideriamo per fissare le idee un recipiente pieno d'acqua, arrivati ad una certa temperatura, per fluttuazioni casuali, si formano micro bolle di vapor d'acqua, isolate dal liquido circostante, in corrispondenza delle asperità (microscopiche) del contenitore. La pressione del vapore all'interno delle bolle è chiaramente quella del vapore saturo p_{vap} , la bolla implode se la pressione esterna è maggiore di p_{vap} mentre si dilata e viene a galla se la pressione esterna è minore. La pressione esterna è data dalla pressione atmosferica p_{atm} più la pressione esercitata dalla colonna d'acqua per la legge di Stevino (ρgh) dove h è l'altezza dell'acqua nel contenitore. Nel caso di una comune pentola da cucina la pressione data dalla colonna d'acqua è trascurabile (h è piccolo) dunque la bolla si espanderà quando $p_{vap} \geq p_{atm}$. Nel caso dell'acqua sappiamo che $p_{atm} = p_{vap}$ per $\theta = 100\text{C}$, dunque dovremo aspettare questa temperatura perché l'ebollizione avvenga. Se vogliamo far bollire l'acqua in montagna, in cui la pressione esterna è minore, la temperatura di ebollizione diminuirà. Contrariamente, a profondità sottomarine la colonna d'acqua non sarà più trascurabile e l'acqua bolle a temperature molto più elevate. A profondità superiori a 2 km la pressione supera la soglia critica al di là della quale entra in uno stato supercritico in cui l'ebollizione non è più possibile. Questa è semplicemente una reinterpretazione a livello microscopico e alla luce della teoria cinetica dei gas, della figura (12).

Definition 10 (Ebollizione). Il passaggio di una sostanza dallo stato liquido allo stato aeriforme, che avviene attraverso la formazione di bolle gassose le quali, dila-

tandosi per effetto termico, salgono alla superficie e liberano il vapore in esse contenuto; il fenomeno, contrariamente all'evaporazione, avviene a una determinata temperatura (a parità di pressione) per ogni sostanza (temperatura d'ebollizione).

5.8 Libero cammino medio (Mean Free Path)

Definition 11. Si dice libero cammino medio (o mean free path) la distanza media percorsa da una molecola prima di urtarne un'altra.

Questa è da non confondere con la distanza media intermolecolare, già calcolata, che è molto minore come vedremo poiché ora si tiene conto del movimento delle molecole.

In questa sede ci limiteremo a calcolare il numero di urti che una molecola, a velocità \bar{v} in un intervallo dt , compie con le altre molecole considerate ferme. In questo contesto è chiaro che non si sta approssimando la molecola a puntiforme ma si sta considerando il volume che occupa. Consideriamo un contenitore di volume V_{tot} con all'interno N molecole di gas, concentriamoci ora su una singola molecola: il cilindro che descrive in un intervallo di tempo dt muovendosi di moto rettilineo uniforme (ogni moto in un intervallo di tempo infinitesimo è approssimabile a rettilineo uniforme) ha raggio di base pari al diametro della molecola e altezza uguale allo spazio percorso nel tempo dt : $\bar{v}dt$. Ipotizzando per semplicità che tutte le molecole nel gas abbiano lo stesso diametro, avremo che la collisione avviene solamente se il centro dell'altra molecola si trova all'interno del cilindro con diametro di base $2d$ e altezza uguale a quella del cilindro precedente.

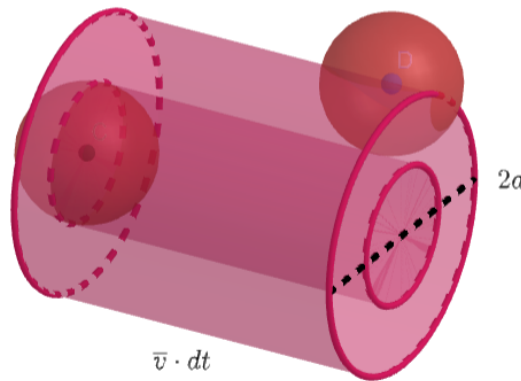


Figura 17: Schema del modello adottato per valutare il numero di collisioni medio di una molecola in un intervallo di tempo dt , ipotizzando le altre molecole ferme e di diametro uguale alla prima

Calcoliamo il volume del cilindro V_c e la frequenza di collisioni, considerando che il numero di molecole con centro all'interno del volume del cilindro è calcolabile moltiplicando questo volume per la densità di molecole nel contenitore del gas, ottenuto con il rapporto $\frac{N}{V_{\text{tot}}}$.

$$\begin{aligned}
 V_c &= \pi d^2 \bar{v} dt = \sigma \bar{v} dt \\
 f &= \frac{N_{\text{urti}}}{dt} = \frac{\rho V_c}{dt} = \frac{\frac{N}{V_{\text{tot}}} V_c}{dt} = \\
 &= \frac{(\sigma \bar{v} dt)}{dt} \frac{N}{V_{\text{tot}}} = \frac{\sigma \bar{v} N}{V_{\text{tot}}}
 \end{aligned}$$

Dove σ è una costante definita come $\sigma \equiv \pi d^2$, N è il numero totale di particelle nel volume totale considerato V_{tot} .

Si ottiene che, eliminando le ipotesi semplificative, si ottiene un fattore $\sqrt{2}$ in più, dunque la frequenza diventa

$$f = \frac{\sigma \bar{v} N}{V_{\text{tot}}} \sqrt{2}$$

Dall'espressione della frequenza è immediato calcolare il libero cammino medio λ

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{f} = \frac{\bar{v} V_{\text{tot}}}{\sigma \bar{v} N \sqrt{2}} = \frac{\frac{n R \theta}{p}}{\sigma n N_A \sqrt{2}} = \frac{k_b \theta}{\sqrt{2} \sigma p}$$

Dove V_{tot} è stato sostituito avvalendosi dell'equazione di stato dei gas perfetti, il numero di molecole è stato sostituito con il numero di moli per il numero di Avogadro, infine è stata sostituita la costante di Boltzmann.

A titolo d'esempio, il mfp dell' O_2 a 300 K e 1 atm è di $\lambda = 300 \mu\text{m}$ mentre la distanza intermolecolare media calcolata in precedenza era 100 volte più piccola.

6 GENERALIZZAZIONE DELLA TEORIA

Come visto, il lavoro in meccanica è definito come l'integrale su un percorso del lavoro infinitesimo, il lavoro infinitesimo è invece definito come il prodotto fra la forza e lo spostamento infinitesimo. È possibile fornire una generalizzazione di questa definizione introducendo innanzitutto i concetti di **forza generalizzata** e **spostamento generalizzato**

Definition 12 (coordinate generalizzate). Le coppie forza generalizzata-spostamento generalizzato sono dette coordinate generalizzate (di un sistema fisico) e costituiscono una coppia di generatori dello spazio delle configurazioni (ovvero dei possibili stati che un sistema può assumere). La prima è sempre una grandezza intensiva mentre la seconda estensiva.

Abbiamo accennato alle coordinate generalizzate o termodinamiche nella prima sezione. A partire da questa definizione possiamo generalizzare anche il concetto di lavoro

Definition 13 (lavoro generalizzato). Il lavoro termodinamico generalizzato infinitesimo è definito come il prodotto fra una forza generalizzata (grandezza intensiva) esercitata dall'ambiente esterno ed uno spostamento generalizzato (grandezza estensiva) infinitesimo.

Il lavoro generalizzato è definito come l'integrale del lavoro infinitesimo. Per convenzione, è positivo se il lavoro è fatto dal sistema e negativo quando è subito (cioè fatto dall'ambiente esterno sul sistema).

In un grafico che rappresenti le coordinate generalizzate avremmo che il lavoro è l'area sotto la curva della trasformazione (che congiunge due stati di equilibrio). la forma della curva dipende dal tipo di trasformazione. Alcuni esempi di coordinate generalizzate con i rispettivi lavori generalizzati infinitesimi sono:

$$\begin{aligned} \text{meccanica: } (F, s) &\rightarrow \delta L = F ds \\ \text{pV: } (p, V) &\rightarrow \delta L = p dV \\ \text{torcente: } (\tau, \theta) &\rightarrow \delta L = \tau d\theta \\ \text{elettrico: } (\varepsilon_e, q) &\rightarrow \delta L = \varepsilon_e dq \\ \text{magnetico: } (\mu, u) &\rightarrow \delta L = \mu du \end{aligned}$$

Vediamo dunque che esistono diverse categorie di lavoro generalizzato di cui il lavoro meccanico è solo una tipologia. Possiamo distinguere due tipologie di lavoro dal punto di vista macroscopico: quello meccanico, che genera uno spostamento e quello termodinamico che non lo genera, a livello microscopico tuttavia ogni tipo di lavoro è riducibile ad uno spostamento di particelle. Esempi di questa differenza sono:

Meccanico	Non meccanico
Torcente pV	Elettrico Magnetico Chimico Gravitazionale

Concentriamoci ora sul lavoro pV, quello che useremo di più, ricordando che ciò che svolgeremo è generalizzabile a tutti i tipi di lavoro cambiando le coordinate generalizzate.

6.1 Lavoro pV

Consideriamo un cilindro adiabatico (che per ora vuol dire solamente "isolato termicamente") di volume V pieno di gas a temperatura θ su cui preme un pistone con pressione p . In questo caso il lavoro generalizzato infinitesimo è definito come la forza generalizzata esercitata dall'ambiente sul sistema cilindro-pistone per lo spostamento infinitesimo da essa provocato. Immaginiamo che il sistema sia immerso nell'aria a pressione di 1 atm e che sul pistone siano poste due masse m_1 ed m_2 . Immaginiamo poi di togliere la massa m_2 : avremo una pressione esterna iniziale ed una finale

$$p_e = p_a + \frac{(m_1 + m_2) \cdot g}{S}$$

$$p'_e = p_a + \frac{m_1 \cdot g}{S}$$

La pressione diminuisce dunque il gas si espande e nel farlo muove il pistone verso l'alto contro una forza esterna. Siamo dunque in presenza di lavoro generalizzato, ricaviamo la sua espressione per le coordinate pV a partire dalla definizione meccanica di lavoro (integrale della forza per uno spostamento infinitesimo).

$$F_e = p'_e S = p_a S + m_1 g$$

$$\delta L = F_e dh$$

$$L = \int_i^f F_e dh = \int_i^f p'_e S dh = \int_i^f p'_e dV = p'_e \Delta V$$

In questo caso la pressione esterna è costante dunque è stato semplice risolvere l'integrale, bisogna tuttavia precisare che in generale l'espressione funzionale di p dipende dal volume e dalla temperatura, dunque se non conosciamo come la temperatura dipenda dal volume e come la pressione dipenda dal volume non sappiamo calcolare l'integrale. Esistono casi particolarmente semplici, come le trasformazioni a temperatura costante, ed è nota la funzione $p(V)$ in cui è immediato calcolare questo integrale.

$$L = \int_i^f p_e(V, \theta) dV$$

Questa è la forma generale che descrive il lavoro di un sistema idrostatico. Possiamo svincolarci dall'esempio del pistone immaginando un qualsiasi sistema che espandendosi riesca a contrastare la pressione esterna (o contraendosi venga contrastato da essa). In generale è importante sottolineare che **il lavoro generalizzato è definito in base alla forza esterna**.

Se lo spostamento generalizzato avviene gradualmente, per step infinitesimi, la trasformazione sarà quasistatica cioè transita fra stati infinitamente vicini fra loro e quindi approssimabili come di equilibrio. In virtù di ciò, in ognuno di questi stati la pressione esterna e quella interna saranno uguali quindi solo in questo caso potremo sostituire la pressione esterna con quella interna

$$\delta L = p_e dV = (p_e + dp)dv = p_e dV + dp dV = p_e dV \simeq p_i dV$$

Potremo dunque calcolare il lavoro generalizzato come l'integrale della forza generalizzata interna per lo spostamento generalizzato solo se la trasformazione è quasistatica

$$L = \int_i^f p_i dV$$

6.2 Calcolo del lavoro in casi semplici

Vediamo ora alcuni casi semplici in cui è possibile calcolare l'integrale

1. Isocòra: V costante, il sistema non effettua alcuno spostamento generalizzato ($dV = 0$), l'integrale è nullo.

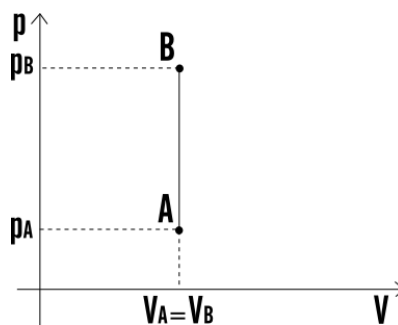


Figura 18: Grafico sul piano di Clapeyron di una trasformazione isocora

2. Isobara: P costante, la trasformazione deve essere quasistatica altrimenti la variazione di volume sarebbe diversa per motivi che vedremo in seguito. Il grafico è semplicemente un segmento dunque calcolare l'aria sottesa è molto semplice.

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p \Delta V = p(V_f - V_i) \quad (14)$$

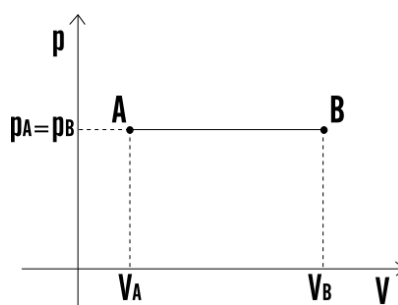


Figura 19: Grafico sul piano di Clapeyron di una trasformazione isobara

3. Isoterma con gas perfetto: θ costante e $p(V) = \frac{nR\theta}{V}$, quasistatica

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR\theta}{V} dV = nR\theta \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR\theta \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

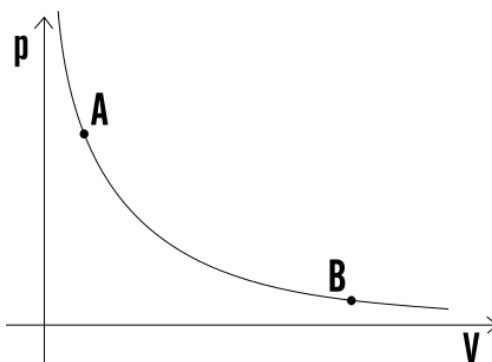


Figura 20: Grafico sul piano di Clapeyron di una trasformazione isoterma

4. Isoterma con gas reale: θ costante e $p(v) = \frac{R\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$, quasistatica

$$L = \int_{v_i}^{v_f} p(v) dv = \int_{v_i}^{v_f} \left(\frac{R\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = R\theta \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v-b} - a \int_{v_i}^{v_f} \frac{dv}{v^2} =$$

$$R\theta \ln \left(\frac{v_f - b}{v_i - b} \right) + a \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_i} \right)$$

Si noti che questa espressione differisce da quella dei gas perfetti per il secondo termine, e per la sottrazione del covolume al primo termine. Il secondo termine riduce sempre il lavoro e rispecchia l'azione delle forze intermolecolari che, essendo attrattive, rallentano le collisioni diminuendo la pressione interna. Per questo il lavoro diminuirà. Si osservi che il lavoro diminuisce sia in compressione che in espansione perchè cambia il segno del secondo termine (in una compressione il secondo termine è positivo mentre il lavoro è negativo, se la pressione diminuisce l'ambiente dovrà fare meno lavoro a parità di compressione). Anche la sottrazione del covolume riduce il lavoro; dal punto di vista fisico ce lo spieghiamo perché, essendo il lavoro direttamente proporzionale allo spostamento generalizzato (in questo caso il volume), se la molecola occupa uno spazio finito il volume restante dove espandersi è tanto minore quanto più volume occupano le molecole (la somma dei volumi occupati da tutte le molecole contenute in una mole è proprio il covolume b).

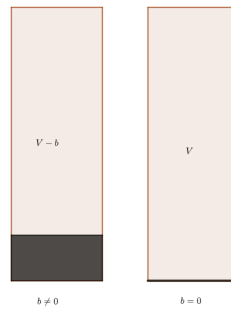


Figura 21: Considerando la regione in nero come la somma dei volumi occupati dalle singole molecole (a sinistra il caso reale, a destra quello perfetto), risulta chiaro che il volume libero in cui può avvenire lo spostamento è tanto minore quanto è grande il covolume b .

Ne segue che il lavoro di espansione di un gas reale è sempre minore di quello di un gas perfetto.

5. Espansione libera: espansione non-quasistatica in cui il gas si espande liberamente contro una pressione esterna nulla (nel vuoto). Ricordando che il lavoro generalizzato è definito in base alla forza generalizzata esterna (in questo caso la pressione), questo sarà nullo poiché la pressione esterna è pari a zero.

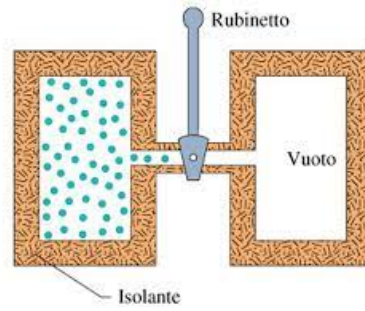


Figura 22: Schema dell'espansione libera, inizialmente il rubinetto è chiuso, una volta aperto comincia l'espansione non quasistatica del gas nel vuoto

6. Stati condensati: ovvero liquidi e solidi, in cui in generale non si conosce la $p(V)$ ma è possibile comunque calcolare il lavoro con alcune approssimazioni. Cominciamo con l'esplicitare la dipendenza del volume dalla temperatura e dalla pressione per poi scrivere la variazione infinitesima in funzione di essi (scritta come lineare perché qualunque variazione infinitesima è approssimabile a lineare). Sostituiamo poi i valori α e k ottenuti precedentemente e approssimiamo la variazione di temperatura nulla ($d\theta = 0$).

$$V = V(\theta, p)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta dp = V(\alpha d\theta - \frac{1}{k} dp) \simeq -\frac{V}{k} dp$$

Sostituiamo quindi il differenziale del volume e consideriamo il volume costante durante la trasformazione poiché negli stati condensati una variazione di volume molto piccola provoca una grande variazione di pressione (volume approssimabile a costante). Infine possiamo calcolare l'integrale definito e ottenere il valore finale della pressione.

$$L = \int_i^f p dV = - \int_{p_i}^{p_f} p \frac{V}{k} dp \simeq -\frac{V}{k} \int_{p_i}^{p_f} p dp = -\frac{V}{2k} (p_f^2 - p_i^2)$$

Si noti che se $p_f > p_i$ si ha un lavoro negativo, cioè operato dall'ambiente sul sistema.

Exercise 10. Un blocco d'acciaio di volume $V = 1 \text{ dm}^3$ inizialmente a pressione atmosferica viene compresso con una pressione di 200 atm, il modulo di comprimibilità isoterma dell'acciaio è $k = 160 \text{ GPa}$. Calcolare il lavoro termodinamico considerando i casi in cui la trasformazione sia quasistatica o brusca.

Cominciamo con il verificare che l'approssimazione a volume costante sia accettabile sfruttando la definizione di k :

$$\left|\frac{dV}{V}\right| = \left|\frac{p}{k}\right| = \frac{200 \text{ atm}}{160 \text{ GPa}} = \frac{200 \cdot 1.013 \cdot 10^5}{160 \cdot 10^9} \simeq 10^{-4} = 0.01\%$$

Ciò in percentuale il volume varia di una percentuale trascurabile. Studiamo ora il caso quasistatico, ovvero quello ricavato nel punto 6 precedente:

$$L_{qs} = -\frac{V}{2k} (p_f^2 - p_i^2) = -1.28 \text{ J}$$

Il segno è negativo perché si ha una compressione. Nel caso brusco consideriamo la pressione costante durante la trasformazione, visto che cambia istantaneamente.

$$L_b = p_f \Delta V = p_f \Delta V = p_f \left(-\frac{V}{k} \Delta p\right) = -\frac{V}{k} p_f (p_f - p_i) = -2.55 \text{ J}$$

Ipotizzando il solido perfettamente elastico, ripetere il calcolo inverso, ovvero se il passaggio avviene da 200 atm a 1 atm (p_i e p_f inversi rispetto a prima).

$$L'_{qs} = -\frac{V}{2k} (p_f^2 - p_i^2) = +1.28 \text{ J}$$

$$L'_b = -\frac{V}{k} p_f (p_f - p_i) = +1.28 \cdot 10^{-2} \text{ J}$$

Si noti che, tenendo conto del segno, il lavoro quasistatico è sempre maggiore di quello adiabatico, questo è un risultato completamente generale che vale per ogni tipo di lavoro (non solo quello pV) e che sarà più chiaro grazie al secondo principio della termodinamica.

6.3 Attrito e lavoro

Spesso nel lavoro pV non è possibile trascurare l'attrito. Se dovessimo tenerne conto avremmo intuitivamente che in un'espansione, a parità di spostamento generalizzato il lavoro compiuto sarà maggiore (è come se l'attrito fosse una forza esterna che si oppone nell'espansione). D'altra parte, in una compressione, l'attrito contrasta la forza esterna, è come se fosse una forza interna che si oppone alla compressione dunque avrà segno opposto a quello del lavoro della forza esterna. Riassumendo

$$\text{Espansione: } L = |L_e| + L_a$$

$$\text{Compressione: } L = -|L_e| + L_a$$

6.4 Circuitazione del lavoro generalizzato

Dal punto di vista geometrico, rappresentando l'espansione e la compressione sul piano di Clapeyron (per un lavoro pV , ma più in generale su qualsiasi piano che riporti le coordinate generalizzate) il lavoro sarà l'integrale sotto la curva della trasformazione, per convenzione in un'espansione l'integrale è positivo e in una compressione negativo. Se avviene una espansione ed una compressione in modo che il punto di arrivo della prima coincida con il punto di partenza della seconda (e vice versa) avremo un ciclo il cui lavoro è definito dall'area all'interno della figura chiusa, se il ciclo è in senso orario per definizione è positivo, se antiorario negativo.

Definition 14 (Ciclo termodinamico). Si dice ciclo termodinamico o semplicemente ciclo una trasformazione o composizione di trasformazioni che, partendo da uno stato iniziale, alla fine della trasformazione torni a quello stato. Graficamente è rappresentato da una linea chiusa.

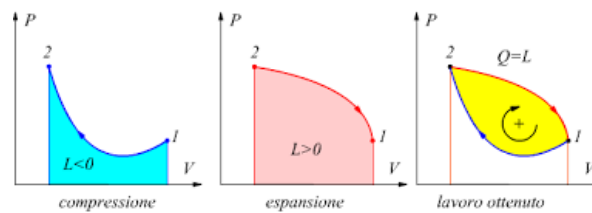


Figura 23: Grafico di un lavoro generalizzato positivo, uno negativo e la combinazione dei due (un ciclo) in cui il lavoro è dato dall'area della figura chiusa

Il lavoro di un ciclo non è altro che la circuitazione che in generale abbiamo visto essere diversa da zero. Ne segue quindi che in generale un lavoro generalizzato non è conservativo e che un lavoro conservativo è un caso particolare.

7 PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Cominciamo introducendo il **lavoro adiabatico**, ovvero il lavoro condotto tenendo un sistema all'interno di pareti adiabatiche (ovvero che non permette scambi di energia e materia fra il sistema e l'ambiente esterno). Procediamo illustrando un esperimento: effettueremo un due trasformazioni adiabatiche, che agiscono fra gli stessi stati iniziale e finale i ed f , passando per due percorsi diversi all'andata e a ritorno. Il sistema adottato è un fluido in un cilindro con un pistone.

Nel primo caso faremo una compressione adiabatica (da i a 1) e un'espansione isoterma (da 1 a f).

$$L = L_{i1} + L_{1f} = \int_i^1 p dV + \left[\int_1^f p dV + mgh \right]$$

La compressione adiabatica è ottenuta semplicemente comprimendo il gas con il pistone mantenendo il tutto fra pareti adiabatiche; l'espansione isoterma è ottenuta facendo espandere (alzando il pistone) e riscaldando il gas contemporaneamente mediante un apposito apparecchio (ad esempio un mulinello che girando dissipa energia meccanica facendo aumentare la temperatura).

Nel secondo caso faremo prima un'espansione isoterma (da i a 2) come visto prima e poi aumenteremo la temperatura mantenendo il volume costante (isocora).

$$L' = \int_i^2 p dV + mgh' + mgh''$$

Si nota sperimentalmente che $L = L'$, da cui segue che, essendo il lavoro in un percorso chiuso, una trasformazione adiabatica è conservativa! Ne deduciamo che il lavoro in trasformazioni adiabatiche è una funzione che dipende unicamente dallo stato iniziale e finale del sistema.

$$\delta L = -dU$$

$$\exists U : L^{(ad)} = -\Delta U = U_i - U_f$$

Dove U è una funzione che dipende unicamente dallo stato del sistema (**funzione di stato**); un'esempio è quello dell'energia potenziale in meccanica. Possiamo definire una nuova funzione di stato, che chiameremo **energia interna** U (misurata in Joule). La convenzione di porre il segno negativo serve per far risultare il lavoro positivo se $U_i > U_f$ in modo da poter interpretare il lavoro come una "spesa" di energia interna.

Cosa succede se invece il lavoro non è adiabatico (uso pareti che non isolano il sistema)? Confrontiamo quindi una compressione adiabatica (da i ad f) con una compressione isoterma (da i a 1) concatenata ad un aumento di temperatura a volume costante (da 1 a f). Si noti che in quest'ultima trasformazione, visto che il volume non cambia, non abbiamo nessuno spostamento generalizzato dunque il lavoro sarà nullo.

$$L^{(ad)} = \int_i^f p dV = -\Delta U$$

$$L^{(non-ad)} = \int_i^1 p dV + 0$$

visualizzando le trasformazioni sul piano pV , risulta che l'integrale da i ad 1 è minore di quello da i ad f poiché le isoterme hanno pendenza minore delle adiabatiche (per la dimostrazione si veda la sezione 10) dunque si ha

$$L^{(non-ad)} < L^{(ad)}$$

Risulta necessario, se si vuole mantenere il postulato di conservazione dell'energia, aggiungere una nuova grandezza termodinamica fondamentale che compensi la differenza tra lavoro adiabatico e non: dov'è finita l'energia persa nel passare dal processo adiabatico a quello non adiabatico? Introduciamo quindi il **calore**.

Definition 15 (Calore). Definiamo calore la differenza tra il Lavoro compiuto in un percorso e il lavoro adiabatico che sarebbe compiuto nel percorso corrispondente. Essendo il lavoro adiabatico conservativo possiamo dare una definizione equivalente scrivendo

$$Q = \Delta U + L$$

Oppure, in forma differenziale

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

Quest'ultima formula è la formalizzazione del primo principio della termodinamica

Definition 16 (Primo principio della termodinamica). Durante una qualsiasi trasformazione termodinamica la variazione di energia interna ΔU è uguale alla differenza tra il calore Q e il lavoro L scambiati con l'ambiente.

Svolgiamo alcune considerazioni su quanto visto.

- Fisicamente il calore può essere visto come l'energia scambiata fra due sistemi in forma diversa dal lavoro. Cioè, la variazione di energia interna di un sistema è data dallo scambio di energia per lavoro (il pistone che si muove ad esempio) e per scambio di calore.
- Possiamo ora meglio comprendere il ruolo delle pareti adiabatiche nelle trasformazioni: esse semplicemente non permettono che avvengano scambi di calore con l'ambiente, possiamo quindi ridefinire il concetto di adiabaticità:

Definition 17 (Adiabaticità). Una trasformazione viene detta adiabatica se avviene in totale assenza di scambi di calore con l'esterno del sistema (ovvero con l'ambiente).

Un contenitore è detto adiabatico se non permette lo scambio di calore con l'ambiente.

- Introdurre il concetto di calore non fa altro che dare un nome a tutte le energie che in meccanica erano "dissipate", ora sappiamo che queste non vengono perse ma trasformate in calore, che per ora è semplicemente un nome sotto cui cadono tutte le energie dissipate nelle trasformazioni. Ad esempio, l'energia meccanica "dissipata" da una forza d'attrito in realtà viene trasformata in calore. Ciò offre una estensione del principio di conservazione dell'energia meccanica ad un principio che ora diventa una legge di natura: il principio di conservazione dell'energia (L'energia non si crea e non si distrugge ma si trasforma). Per questo motivo la relazione espressa dal primo principio è universale, valida per qualsiasi tipo di trasformazione.
- I differenziali δQ e δL non sono esatti ma $\delta(Q - L)$ lo è perché uguale a dU .
- In realtà la forma più generale del primo principio dovrebbe tener conto di tutte le energie agenti sul sistema che potrebbe ad esempio essere soggetto a campo gravitazionale. La forma più generale è dunque

$$Q - L = \delta U + \sum_i \Delta E_i$$

In seguito considereremo sempre sistemi in cui è presente solamente l'energia interna dove quindi il centro di massa è in quiete e quindi l'energia interna coincide con quella interna.

- Nonostante il calore nel sistema internazionale si misuri in Joule (essendo omogeneo all'energia e al lavoro) per motivi storici è tutt'oggi in uso un'altra unità di misura, la caloria definita come la quantità di calore necessaria ad

aumentare di un grado la temperatura di un grammo d'acqua da 14.5 C a 15.5 C a pressione atmosferica.

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

- Il primo principio sancisce l'impossibilità di realizzare il moto perpetuo di prima specie ovvero quello in cui mediante un moto periodico si produce lavoro utile all'infinito senza immettere energia nel sistema. Una macchina periodica (come il motore di una macchina) deve necessariamente compiere un ciclo termodinamico in cui $\Delta U = 0$ poiché U è una funzione di stato che (dipende solo da stato iniziale e finale che sono gli stessi in questo caso). Ne segue per il primo principio che $L = Q$ ovvero che il lavoro prodotto è uguale all'energia immessa nella macchina sotto forma di calore. Il lavoro non può venire dal nulla proprio per il principio di conservazione dell'energia, strettamente legato al primo principio. Con il secondo principio scopriremo che non è neanche possibile trasformare tutto il calore immesso in lavoro utile.

7.1 Esempio di applicazione del primo principio

Riprendiamo l'esempio del blocco e della rampa già visto precedentemente e reinterpretiamolo applicando il primo principio della termodinamica. Sappiamo che la scelta del sistema è arbitraria dunque confrontiamo le varie possibilità. Chiamiamo il sistema della rampa R e quello del blocco B .

1. $S \equiv B + R$

In questo caso stiamo considerando la totalità del sistema, che è per ipotesi isolato dall'ambiente esterno, non ci sarà dunque scambio di calore ($Q = 0$). L'attrito è considerato interno al sistema, per questo il lavoro sarà fatto solo dal campo gravitazionale ($L = L_g$)

$$L_g = -\Delta U_{\text{tot}} = U_i - U_f < 0 \quad (15)$$

Il lavoro è negativo perchè è fatto dall'ambiente sul sistema (si veda la definizione di lavoro termodinamico)

2. $S \equiv B$

In questo caso l'attrito sarà esterno al sistema dunque il lavoro ha una componente dovuta alla gravità e una all'attrito.

$$L = L_g + L_a = -\Delta U_b + Q_b$$

3. $S \equiv R$

Essendo la rampa ferma rispetto al campo gravitazionale, il suo lavoro sarà nullo ($L = 0$).

$$Q_r = \Delta U_r$$

Vogliamo trovare un'espressione della lavoro d'attrito, basterà sottrarre la somma di quanto ottenuto nel secondo e nel terzo caso con quanto ottenuto nel primo. Abbiamo ottenuto tre proprietà diverse relative allo stesso evento fisico e quindi valide contemporaneamente: mettiamo a sistema e risolviamo per L_a .

$$\begin{cases} L_g = -\Delta U_{\text{tot}} \\ L_g + L_a = -\Delta U_b + Q_b \\ Q_r = \Delta U_r \end{cases}$$

sappiamo inoltre che $\Delta U_{\text{tot}} = \Delta U_b + \Delta U_r$ dunque possiamo scrivere

$$\begin{aligned} -\Delta U_{\text{tot}} + L_a &= -\Delta U_b + Q_b \\ -\Delta U_b - \Delta U_r + L_a &= -\Delta U_b + Q_b \\ -\Delta U_r + L_a &= Q_b \\ \Rightarrow L_a &= Q_b + Q_r \end{aligned}$$

Quest'ultima relazione è di particolare interesse perché ci fornisce informazioni interessanti sul calore (che va a risolvere la "perdita" d'energia che operava l'attrito nell'ambito della meccanica). Il lavoro d'attrito totale è pari alla totalità del calore scambiato tra gli oggetti.

Dal punto di vista microscopico possiamo immaginare un modello molto approssimativo ma efficace: immaginiamo la superficie di contatto scabra fra blocco e rampa con formata da lamelle che vanno a toccarsi quando c'è moto relativo fra i due. L'energia cinetica del corpo che si muove viene trasferita alle lamelle che si mettono ad oscillare, aumentando l'energia cinetica interna del corpo. come abbiamo già visto l'energia cinetica interna non è altro che la temperatura del corpo stesso, che quindi aumenterà. Il lavoro d'attrito non fa altro che trasformare energia cinetica in energia interna (aumenta la temperatura).

8 PARAMETRI DEL CALORE: C , c_v , c_p , c , λ

Come visto, il principio zero ci ha portato ad introdurre la temperatura mentre il primo principio il calore (si noti come queste due grandezze scaturiscono formalmente da questi due principi), volgiamo ora studiare il legame fra queste. Possiamo vedere questa proprietà come **inerzia termica** (corrispettivo della massa o del momento d'inerzia in meccanica) cioè quella grandezza che si oppone alla variazione di temperatura (come la massa si oppone alla variazione di velocità).

In particolare, vogliamo una quantità che ci dica, a parità di Joule di calore immessi, quanto varia la temperatura. In prima approssimazione potremmo formulare un indice, del tipo

$$\bar{C} \equiv \frac{Q}{\theta_f - \theta_i}$$

Tuttavia risulta sperimentalmente che questo \bar{C} dipende dalla temperatura: se la differenza di temperatura è fra 0 e 10 o fra 50 e 60 la quantità di calore per farla avvenire è diversa. Quella che abbiamo definito sarà dunque una proprietà media nell'intervallo (θ_f, θ_i) che chiameremo **capacità termica media**. È utile introdurre una grandezza analoga ma puntuale, che chiameremo **capacità termica**

$$C(\theta) \equiv \lim_{\theta_f \rightarrow \theta_i} \frac{Q}{\theta_f - \theta_i} = \frac{\delta Q}{d\theta}$$

Il calore non è un differenziale esatto perché definito come somma di lavoro e variazione di energia interna e il lavoro non è un differenziale esatto. Si noti che la dimensione della capacità termica è $\frac{J}{K}$.

Tuttavia ciò non basta per avere un indice affidabile, è intuitivamente chiaro che più materiale si ha da riscaldare, più energia sarà necessaria. Vogliamo allora un indice che dipenda o dalla massa o dal numero di moli, definiamo così **calore specifico** (c_m) e **calore molare** (c)

$$c_m \equiv \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{d\theta}$$

$$c \equiv \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{d\theta}$$

dove m è la massa del corpo in esame ed n il numero di moli contenute.

Infine, risulta che a seconda della modalità con cui è riscaldato il corpo avremo che la temperatura varierà in modo diverso a parità di massa (o moli) e di $\Delta\theta$. Introduciamo quindi il calore molare a pressione costante e a volume costante (analogamente potremmo definirle a partire dal calore specifico)

$$c_p \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{d\theta} \right)_p$$

$$c_v \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{d\theta} \right)_v$$

Si noti che, nonostante siano cotanti, le funzioni c_p e c_v dipendono non solo da θ ma anche rispettivamente dai p e V scelti.

$$c_p = f(\theta, p)$$

$$c_v = f(\theta, V)$$

Se il volume rimane costante, il calore non viene trasformato in energia meccanica utile a far muovere il pistone ($L = 0$) dunque verrà trasformato principalmente in energia interna: farà aumentare la temperatura. Se invece la pressione è costante, ma il pistone è libero di muoversi, una parte di calore sarà trasformata in energia meccanica dunque l'aumento di temperatura sarà minore. Ne deriviamo che vale sempre

$$c_p > c_v$$

Exercise 11 (c_p e c_v di H_2O). Rappresentando in un grafico c_m su θ la variazione del calore specifico rispetto alla temperatura, possiamo individuare tre regioni distinte, una in cui si ha lo stato solido, una liquido e una gassoso. Risulta che il calore specifico allo stato solido è simile a quello allo stato gassoso ed è circa la metà di quello allo stato liquido. Se però ci focalizziamo sulla regione allo stato liquido, notiamo che non è costante ma è del tipo

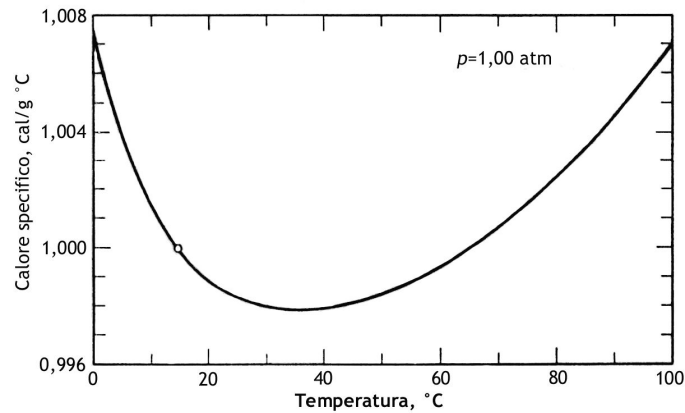


Figura 24: Grafico c_m su θ per H_2O allo stato liquido. Presenta un minimo a 35 °C.

8.1 Calore latente

Spesso accade che un trasferimento di calore risulti in un aumento di temperatura, si potrebbe inferire che il calore genera sempre aumenti di temperatura. Questo è falso e ne vediamo un esempio di seguito.

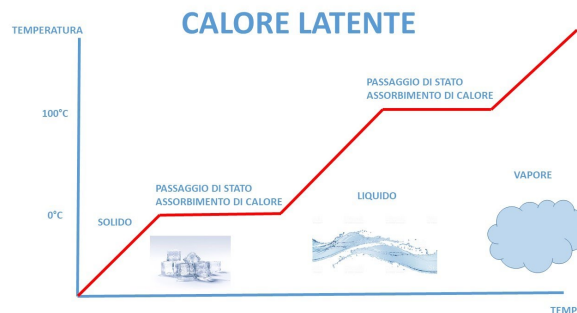


Figura 25: Grafico temperatura su tempo per l' H_2O . Le regioni a temperatura costante sono quelle in cui avviene il cambio di fase.

Questo grafico smentisce l'ipotesi iniziale: ci sono regioni in cui la temperatura non cambia, cosa succede? Durante un cambiamento di stato, ad esempio da solido a liquido, l'energia del calore non viene trasformata in energia interna ma viene usata per rompere i legami che legano le molecole di H_2O nella struttura cristallina del ghiaccio per farla cambiare di stato. Ne risulta che in una regione, fino a quando il ghiaccio non si scioglie, la temperatura rimane costante (analogamente per l'evaporazione). Il calore necessario per far avvenire il passaggio di stato, a parità di massa, chiaramente dipende dal tipo di materiale preso in considerazione (perché dipende dal tipo di legami da spezzare); Il calore necessario per effettuare il passaggio di stato di un grammo di una sostanza è detto **calore latente**.

$$Q_{\text{latente}} = m\lambda$$

Esisteranno un calore latente di fusione (λ_f) per il passaggio solido-liquido e uno di vaporizzazione (λ_v) per il passaggio liquido-vapore. In particolare per l'acqua

$$\lambda_f(\text{H}_2\text{O}) = 333 \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

$$\lambda_v(\text{H}_2\text{O}) = 2260 \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

Durante il passaggio di fase la pressione rimane costante (come visto nella correzione di Maxwell dei grafici di Van der Waals, figura (10)) dunque varierà solo il volume. Ricordando la (14), il lavoro a pressione costante del passaggio di fase sarà

$$L_{l-v} = p(v_v - v_l)$$

$$L_{s-l} = p(v_l - v_s)$$

dove la prima è il lavoro nel passaggio liquido-vapore e la seconda solido liquido. Tutte le v sono volumi molari e i vari pedici indicano il volume caratteristico prima e dopo della transizione di fase. Ad esempio, i valori del volume prima e dopo del segmento ottenuto con il metodo di Maxwell (Figura (8)) nel grafico di Van der Waals sono v_v e v_l .

Exercise 12. Una persona prepara del té freddo mescolando $m_t = m_g = 520$ g di té caldo (sostanzialmente acqua) con un'uguale quantità di ghiaccio a 0°C . Calcolare la temperatura finale di equilibrio θ_e e l'eventuale massa di ghiaccio restante m'_g , se la temperatura iniziale è pari a a) $\theta_i = 90.0^\circ\text{C}$ oppure b) $\theta_i = 70.0^\circ\text{C}$.

Bisogna tenere conto di due possibilità: se θ_i è abbastanza grande da sciogliere tutto il ghiaccio o se θ_i non è sufficiente e rimane del ghiaccio non sciolto. Abbiamo infatti due tendenze contrapposte: quella dell'acqua che vuol squagliare il ghiaccio e quella del ghiaccio che vuole portare l'acqua alla sua temperatura, ovvero 0°C . Dobbiamo dunque calcolare il calore necessario perché il ghiaccio si scioglia completamente (Q_g) e quello necessario per far arrivare a 0°C tutta l'acqua (Q_t). Chiaramente Q_t è minore di zero perché per passare da una temperatura maggiore di zero a zero bisognerà "togliere" calore all'acqua. Se, in valore assoluto, serve più calore per portare l'acqua a 0°C rispetto a squagliare il ghiaccio, allora questo si scioglierà del tutto.

$$|Q_t| > |Q_g|$$

$$Q_t = m_t c_m \Delta\theta = m_t c_m (\theta_0 - \theta_i)$$

$$|Q_t| = m_t c_m (\theta_i - \theta_0) = m_t c_m \theta_i$$

$$Q_g = |Q_g| = m_g \lambda_f$$

$$m_t c_m \theta_i > m_g \lambda_f$$

$$\Rightarrow \Delta\theta > \frac{\lambda_f}{c_m} = \frac{333 \cdot 10^3}{4.186 \cdot 10^3} = 79.5\text{C}$$

Dunque se si verifica $\Delta\theta = \theta_i > 79.5^\circ\text{C}$ allora il ghiaccio si scioglie totalmente.

- a. Poiché $\theta_i > 79.5^\circ\text{C}$ il ghiaccio si scioglie completamente. Possiamo scrivere la somma di tutti i calori scambiati, che dovrà essere pari a zero visto che il sistema del bicchiere pieno di té è isolato dall'ambiente.

$$m_t c_m (\theta_e - \theta_i) + m_g \lambda_f + m_g c_m (\theta_e - \theta_0) = 0$$

$$\Rightarrow \theta_e = \frac{1}{2} \left(\theta_i - \frac{\lambda_f}{c_m} \right) = \frac{90 - \frac{333}{4.187}}{2} = 5.2\text{C}$$

dove i termini sono rispettivamente: il calore necessario per raffreddare l'acqua da θ_i a θ_e (< 0 perché si raffredda), il calore necessario per far squagliare il ghiaccio e il calore necessario per portare a θ_e il ghiaccio sciolto (inizialmente a temperatura θ_0).

b. Poiché $\theta_i < 79.5^\circ\text{C}$ il ghiaccio non si scioglie completamente, la temperatura d'equilibrio sarà a 0°C . Procedendo analogamente a come fatto otteniamo

$$(m_g - m'_g)\lambda_f + m_t c_m (\theta_0 - \theta_i) = 0$$

$$m_g' = \frac{m_t c_m \theta_0 - \theta_i + m_g \lambda_f}{\lambda_f} = \frac{520 \cdot 4.187 \cdot (-70) + 520 \cdot 333}{333} = 62.3\text{g}$$

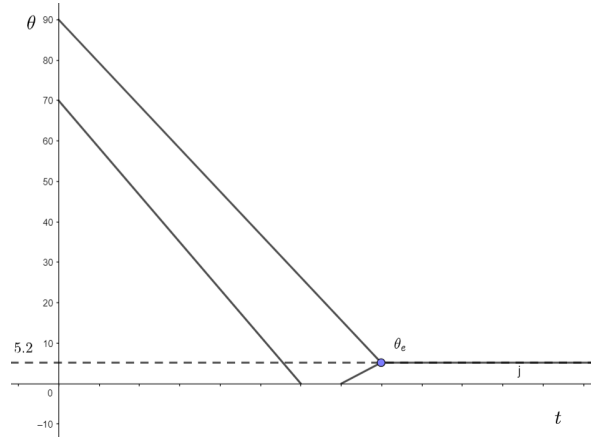


Figura 26: Grafico comparativo della temperatura in funzione del tempo nei due casi a e b.

8.2 Calcolo della temperatura d'equilibrio di sistemi a contatto

Si considerino due sistemi S_1 ed S_2 a contatto diatermico rispettivamente di temperatura e capacità θ_1 , C_1 e θ_2 , C_2 . Dando per scontato che esista l'equilibrio termico, vogliamo trovare un'espressione della temperatura all'equilibrio θ_e in funzione delle capacità e temperature iniziali. Cominciamo con il considerare come sistema l'unione dei due sistemi, lo scambio di calore ed il lavoro saranno nulli perchè questi sono isolati dall'esterno e non avviene nessuno spostamento.

$$S \equiv S_1 + S_2$$

$$Q = 0 \quad L = 0; \Rightarrow \Delta U_{\text{tot}} = 0$$

Se consideriamo ora i sistemi singolarmente abbiamo sempre che il lavoro è nullo perché non avvengono spostamenti ma il calore verrà scambiato dunque

$$S \equiv S_1 \Rightarrow \Delta U_1 = Q_1$$

$$S \equiv S_2 \Rightarrow \Delta U_2 = Q_2 \quad \Rightarrow$$

Visto che la variazione di energia totale deve essere uguale alla somma delle singole variazioni interne abbiamo

$$\Delta U_{\text{tot}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow Q_1 = -Q_2$$

Questo è ciò che davvero ci dice il primo principio della termodinamica: il calore assorbito da un sistema deve essere lo stesso ceduto dall'altro. Si noti che fin ora non abbiamo nessuna indicazione sulla direzione del trasferimento di calore, teoricamente il calore potrebbe fluire sia dal sistema caldo a quello freddo sia in verso contrario (questo problema verrà risolto dall'introduzione del secondo principio).

Possiamo dunque esprimere il calore in funzione di C e θ per poi applicare quanto trovato

$$\begin{cases} Q_1 = C_1(\theta_e - \theta_1) \\ Q_2 = C_2(\theta_e - \theta_2) \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_1(\theta_e - \theta_1) + C_2(\theta_e - \theta_2) = 0$$

$$\Rightarrow \theta_e = \frac{C_1\theta_1 + C_2\theta_2}{C_1 + C_2} = \frac{n_1c_1\theta_1 + n_2c_2\theta_2}{c_1 + c_2}$$

La temperatura di equilibrio si ottiene dalla media pesata delle capacità termica con peso la temperatura iniziale.

Se $c_1 \gg c_2$, risolvendo il sistema otteniamo

$$\theta_e = \left(\frac{1 + \frac{c_2\theta_2}{c_1\theta_1}}{1 + \frac{c_2}{c_1}} \right) \theta_1 \rightarrow \theta_1$$

In questo caso il sistema con c_1 porta alla sua temperatura il sistema S_2 a contatto con esso: abbiamo ottenuto un **calorimetro**.

Si noti l'analogia con gli urti fra punti materiali visti in meccanica: il caso del calorimetro è analogo all'urto di un punto materiale con la parete: come il sistema S_1 ha una capacità termica infinita così la parete ha una massa infinita (chiaramente in prima approssimazione e relativamente al sistema con cui interagisce).

8.3 Calorimetria: misura di c_m

Calorimetro di Bunsen (a ghiaccio)

Il calorimetro di Bunsen è costituito da un tubo di vetro A, a pareti sottilissime, saldato ad un tubo di vetro di diametro maggiore B, il quale termina inferiormente con un tubo pure di vetro di piccolo diametro C piegato due volte ad angolo retto. Nella parte superiore del tubo C si può innestare, a perfetta tenuta, un tubo sottile R graduato. Si riempie l'apparecchio in parte con acqua distillata, e in parte con mercurio. Il mercurio deve anche occupare parte della vaschetta superiore, il tubo graduato R è tarato in modo da indicare il volume di mercurio.

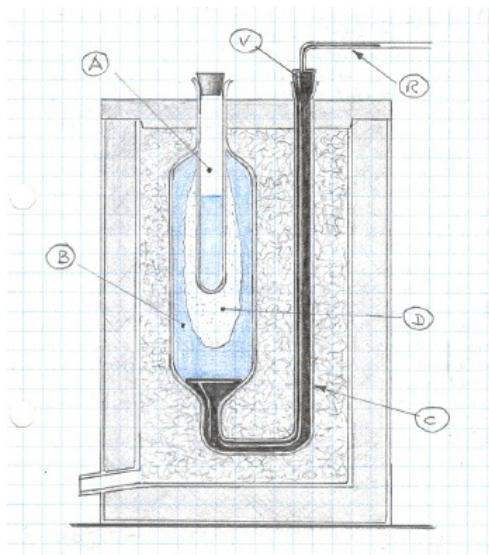


Figura 27: Schema del calorimetro di Bunsen

Dopo aver collocato l'apparecchio così preparato in un recipiente contenente del ghiaccio a 0°C , in modo che l'acqua ed il mercurio siano portati alla temperatura di

0°C , è necessario procedere alla solidificazione dell'acqua contenuta nel calorimetro. Per questo si versa nel tubo interno A dell'etere, in questo modo l'acqua solidifica (D) e nell'atto della solidificazione il mercurio viene spinto dal tubo B nella vaschetta V per l'aumento di volume del ghiaccio rispetto all'acqua. Quando quasi tutta l'acqua presente nel calorimetro si è solidificata, si toglie l'etere, si versa nel tubo A una piccola quantità di acqua a 0°C e si tappa il tubo. Si lascia stabilizzare il calorimetro affinché tutto l'apparecchio raggiunga l'equilibrio termico a 0°C . Raggiunta questa condizione, si registra il volume del mercurio (V_0). Preparato così l'apparecchio si riscalda il corpo di cui si cerca il calore specifico alla temperatura θ e lo si inserisce nell'acqua contenuta nel tubo A del calorimetro. Il calore ceduto dal corpo nel passare da θ a 0°C provoca la fusione di una certa quantità di ghiaccio e, poiché nella fusione del ghiaccio diminuisce il volume, il mercurio diminuirà di volume passando da V_0 a V_1 che raggiungerà quando tutto l'apparecchio sarà tornato in equilibrio termico a 0°C .

È chiaro che il volume di cui si è contratto il ghiaccio per quella porzione che si è fusa è uguale a $\delta V = V_1 - V_0$, e questa contrazione sarà proporzionale al ghiaccio fuso e quindi anche alla quantità di calore ceduta dal corpo. Si vuole conoscere dalla variazione di volume la massa m_g del ghiaccio fuso: noto il peso specifico del ghiaccio a 0°C ($0,91674 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) ed il peso specifico dell'acqua a 0°C : ($0,99987 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) si ha:

$$\Delta V = \frac{m_g}{0.91674} - \frac{m_g}{0.99987}$$

Da cui è possibile ricavare m_g , essendo stato misurato ΔV . Infine, sapendo che il calore necessario per fondere la massa m_g di ghiaccio è uguale al calore trasferito dall'oggetto di cui si vuole misurare c_m (contenuto nel bulbo A) al bulbo B.

$$m_g \lambda_f = c_m m \Delta \theta$$

$$\Rightarrow c_m = \frac{m_g \lambda_f}{m \Delta \theta}$$

Dove m è la massa dell'oggetto di cui si vuole misurare c_m , $\Delta \theta$ è la differenza di temperatura fra l'oggetto in esame e l'acqua (a 0°C). Si noti che la misura è tutta basata sul cambiamento di volume dell'acqua da solido a liquido, che deve essere conosciuto con precisione; La variazione di volume a 0°C di 1 g di acqua a pressione atmosferica è $\Delta V_{sl} = 0.0907 \text{ cm}^3$.

Calorimetro di Regnault (o delle mescolanze)

Data una massa m_a di acqua a temperatura θ_a e calore specifico c_a noti all'interno di un recipiente adiabatico. Si inserisce un corpo, di massa m e temperatura θ note e calore specifico c da determinare. Dopo un adeguato intervallo di tempo, acqua e corpo arriveranno all'equilibrio termico θ_e , che misuriamo.

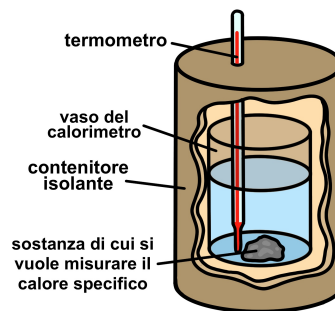


Figura 28: Schema esemplificativo del calorimetro di Regnault

Imponendo che la somma dei calori scambiati deve essere nulla (perché il sistema è isolato) si ha

$$Q_1 + Q_2 = mc(\theta - \theta_e) + m_a c_a (\theta_a - \theta_e) = 0$$

$$\Rightarrow c = c_a \frac{m_a}{m} \left[\frac{\theta_e - \theta_a}{\theta - \theta_e} \right]$$

Questo esperimento è basato sull'assunto che il recipiente sia perfettamente adiabatico, visto che tali recipienti non esistono si avrà sempre una quantità di calore, per quanto piccola, assorbita da esso. Per migliorare la misura calcoliamo la **massa equivalente in acqua** da aggiungere per poter assumere il recipiente perfettamente adiabatico. Per calcolarla facciamo una taratura prima di effettuare la misura. Consideriamo il recipiente con dell'acqua di massa m_a all'interno, a temperatura θ_a e di calore specifico c_a noto, aggiungiamo un'ulteriore massa m'_a d'acqua a temperatura θ'_a e di calore specifico uguale; dopo un certo intervallo di tempo il sistema raggiungerà la temperatura d'equilibrio θ_e che misuriamo. Per tener conto della non perfetta adiabaticità del recipiente, aggiungiamo al computo della somma dei calori la presenza di un'ipotetica ulteriore massa m^* d'acqua a temperatura θ_a che ci dovrebbe essere se il recipiente fosse perfettamente adiabatico, per raggiungere la θ_e che effettivamente si misura (bilancia la perdita di calore).

$$c_a m_a (\theta_a - \theta_e) + c_a m'_a (\theta'_a - \theta_e) + c_a m^* (\theta_a - \theta_e) = 0$$

da cui è possibile ricavare la m^* caratteristica del recipiente usato. Rieffettuare la misura del calore specifico tenendo conto di m^* offre un risultato più preciso.

$$c = \frac{(m_a + m^*)(T_e - \theta_a)}{m(\theta - \theta_e)} c_a$$

9 PROPRIETÀ DELL'ENERGIA INTERNA

Consideriamo l'energia interna di un sistema idrostatico, sappiamo per le considerazioni svolte nelle sezioni precedenti che la temperatura in realtà è energia interna, ne deduciamo che l'energia interna dipende dalla temperatura. Visto che in un sifatto sistema pV abbiamo solamente due variabili indipendenti dunque la seconda può essere o p o V. consideriamo i due casi in cui una delle due resta costante.

a) V = costante

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + p dV \\ U &= U(\theta, V) \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV \\ \Rightarrow \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + p\right] dV\end{aligned}$$

ma essendo il volume costante $dV = 0$ dunque il secondo termine si elimina e rimane

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta \Rightarrow \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V$$

Ricordando la definizione di c_v possiamo scrivere

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V$$

b) p = costante

$$\begin{aligned}U &= U(\theta, p) \quad V = V(\theta, p) \\ \delta Q &= dU + p dV\end{aligned}$$

In questo caso il volume non è costante e avremo del lavoro che è energia trasformata, ne dovremo tener conto nell'espressione dell'energia interna (nel caso a V era costante dunque $L = 0$). Dobbiamo dunque tener conto non solo di dU ma anche di dV .

$$\begin{aligned}V &= V(\theta, p) \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta dp \\ \delta Q &= \left[\frac{\partial U}{\partial \theta} + p \frac{\partial V}{\partial \theta}\right] d\theta + \left[\frac{\partial U}{\partial p} + p \frac{\partial V}{\partial p}\right] dp \\ \delta Q &= \left[\frac{\partial U}{\partial \theta} + p \frac{\partial V}{\partial \theta}\right] d\theta \\ \Rightarrow \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_p &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p\right]\end{aligned}$$

Considerando la definizione di c_p possiamo scrivere

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_p = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p\right]$$

Possiamo ora introdurre una nuova variabile di stato in modo da avere espressioni simmetriche di c_p e c_v (la ricerca di simmetrie ripaga spesso in fisica e questa nuova grandezza risulterà utile in seguito)

$$H \equiv U + pV$$

questa è chiaramente una variabile di stato perché somma di variabili di stato; notiamo inoltre che è estensiva poiché U lo è ed anche V e il prodotto di una variabile estensiva per una intensiva risulta ancora in una variabile estensiva. Chiamiamo la variabile H **entalpia**. Intuitivamente, quello che rappresenta U a volume costante lo rappresenta H a pressione costante (questa è la simmetria). Per la teoria dei differenziali, dH è

$$dH = dU + p dV + V dp$$

$$(dH)_p = dU + p dV = (\delta Q)_p$$

come ci aspettavamo, il differenziale dell'entalpia a pressione costante è uguale a quello del calore a pressione costante. Possiamo dunque riscrivere c_p come

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_p$$

Questi risultati torneranno utili in seguito per trovare l'espressione funzionale dell'energia interna.

9.1 Esperimento di Joule

Sappiamo che l'energia interna U dipende da temperatura e volume (o pressione e volume, la scelta è arbitraria), vogliamo trovare l'espressione di questa funzione nel caso semplice di un gas perfetto per poi passare a quello reale. Si consideri un recipiente adiabatico all'interno del quale è presente un sistema di due bulbi collegati da un tubo e divisi da un setto inizialmente chiuso, dentro un bulbo è presente un gas molto rarefatto (in condizioni di gas perfetto); il tutto circondato da acqua. Inizialmente il sistema è in equilibrio termico a temperatura θ_i . Ancor prima di effettuare l'esperimento, per il primo principio sappiamo che, essendo il recipiente adiabatico, non vi sono scambi di calore con l'esterno ed essendo l'espansione libera (nell'altro bulbo c'è il vuoto) il lavoro è nullo.

$$Q = 0; \quad L = 0 \Rightarrow U_f = U_i$$

Se ora apriamo il setto avremo un'espansione libera del gas, ci chiediamo se vi sia una variazione di temperatura a seguito dell'espansione. Si nota sperimentalmente che la temperatura non cambia $\theta_f = \theta_i$

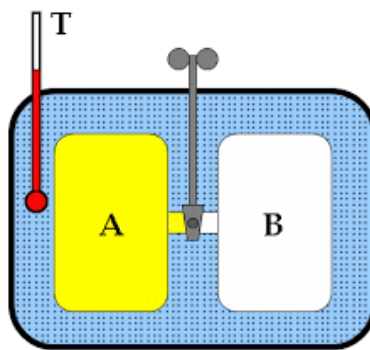


Figura 29: Schema dell'esperimento di Joule. La temperatura resta invariata a seguito dell'espansione.

Combinando quanto ottenuto possiamo scrivere

$$U_f(\theta, V_f) = U_i(\theta_i, V_i)$$

Nonostante il volume sia cambiato l'energia interna è rimasta la stessa, ne deduciamo che U , nel caso di un gas perfetto non dipende da V . Se avessimo considerato

la dipendenza dalla pressione invece che dal volume avremmo ottenuto che, nonostante la variazione di pressione prima e dopo l'espansione, U non cambia dunque non dipende neanche da p . Se ne deduce che U dipende solo dalla temperatura. Si noti che questa è solamente una prova empirica, per una prova dal punto di vista matematico si veda la sezione 13.16

Possiamo rivedere la formula ottenuta di c_v , ottenuta nella precedente sezione, in quanto ora sappiamo che la derivata di U rispetto a θ non è più parziale ma totale

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{d\theta} \right)$$

Possiamo esplicitare il differenziale dell'energia interna da quest'ultima espressione ed integrare ambo i membri per trovare l'espressione funzionale dell'energia in terna rispetto alla temperatura per un gas perfetto.

$$\int dU = \int n c_v d\theta$$

$$U(\theta) = n c_v \theta + \text{cost.} \quad (16)$$

A breve discuteremo la costante additiva appena ottenuta.

9.2 Correzione per i gas reali

Se il gas non fosse perfetto non dipenderebbe solo da θ ma anche da V perché non avremmo più solo energia cinetica ma anche energia potenziale, dovuta alle interazioni intermolecolari. Consideriamo nuovamente l'esperimento di Joule, anche se all'interno del bulbo ci fosse un gas reale, il primo principio continuerebbe ad essere valido e avremmo sempre $\Delta U = 0$. Se a seguito dell'apertura del setto il volume in cui è contenuto il gas aumenta, la distanza media fra le molecole (r) aumenterà. Considerando il grafico di Lennard-Jones notiamo che all'aumentare di r aumenta anche l'energia potenziale (considerando anche il segno, diventa meno negativa) ma visto che l'energia interna deve rimanere costante ciò significa che l'energia cinetica dovrà diminuire. Se però la temperatura e l'energia cinetica sono essenzialmente la stessa cosa, allora anche la temperatura dovrà diminuire. Ne segue che in un gas reale l'energia interna dipende sia dalla temperatura che dal volume ($U = U(\theta, V)$).

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV = n c_v d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV$$

Dove il primo membro è stato sostituito con quanto ottenuto precedentemente per i gas perfetti perché a volume costante l'influenza del volume sull'energia interna si annulla.

È necessario anticipare una relazione che dimostreremo in seguito (sezione 13.16) che esprime la **prima equazione dell'energia**.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V - p \quad (17)$$

Questa è valida per una singola mole dunque restringiamo la trattazione ad una mole per poi tornare infine al caso generale.

Per l'equazione dei gas reali sappiamo l'espressione di p in funzione di V e θ , possiamo derivarla rispetto a θ per poi sostituirla nella prima equazione dell'energia.

$$p = \frac{R\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$\Rightarrow dU = c_v d\theta + \left[\theta \left(\frac{R}{v-b} \right) - p \right] dV$$

Possiamo sostituire nuovamente l'espressione della pressione di un gas reale in quest'ultima equazione per ottenere

$$dU = c_v d\theta + \left[\frac{\theta R}{v-b} - \frac{\theta R}{v-b} + \frac{a}{v^2} \right] dV = c_v d\theta + \frac{a}{v^2} dv$$

Si noti che, nel caso dell'esperimento di Joule con il gas perfetto, essendo $dU = 0$, visto che sia c_v che $\frac{a}{v^2}$ sono maggiori di zero, se il volume cresce la temperatura deve diminuire (come ottenuto dalle considerazioni sul grafico di Lennard-Jones). Integrando ambo i membri otteniamo l'espressione funzionale dell'energia interna rispetto a temperatura e volume per un gas perfetto.

$$U(\theta, v) = c_v \theta - \frac{a}{v^2} + \text{cost.}$$

Possiamo riaggiungere la variabile del numero di moli (con considerazioni dimensionali otteniamo che al secondo termine deve essere n^2)

$$U(\theta, V) = nc_v \theta - a \frac{n^2}{V^2} + \text{cost.}$$

Si noti che in questa espressione compare solo la costante a ma non b ; ciò è dovuto al fatto che a è il termine correttivo per la presenza di interazioni intermolecolari (rilevanti nel computo dell'energia interna) mentre b è il covolume, che non influenza l'energia interna. Per a che tende a zero si ottiene $U(\theta)$ per i gas perfetti. Le espressioni precedenti hanno una validità ridotta, infatti se la temperatura fosse lo zero assoluto avremmo che l'energia interna sarebbe $-\frac{a}{v^2} + \text{cost.}$, che non ha senso dal punto di vista fisico (oltre che un gas non sarebbe più tale allo zero assoluto).

9.3 Energia interna per gas monoatomici, biatomici e poliatomici

Possiamo vedere l'energia interna di un gas perfetto dal punto di vista microscopico come la somma dell'energia cinetica delle singole molecole, se ci sono molte molecole questa sarà pari all'energia cinetica media, di cui abbiamo già ricavato un'espressione precedentemente.

$$\begin{aligned} U &= \sum_i \varepsilon_i = N_a \bar{\varepsilon} = N_a \frac{3}{2} k\theta = \frac{3}{2} nR\theta \\ c_v &= \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{d\theta} \right)_v = \frac{3}{2} R \\ \Rightarrow U &= nc_v \theta = n \frac{3}{2} R\theta \end{aligned}$$

Si noti che, una volta determinata c_v abbiamo ricavato una nuova forma macroscopica dell'energia interna, passando per l'approccio microscopico, in cui non è presente la costante additiva risultante dall'integrale nel primo metodo. Ne deduciamo che, per la teoria cinetica dei gas, l'energia di un gas a zero gradi è nulla (sostituendo $\theta = 0$). Oggi sappiamo, a fronte dell'approccio quantistico, che in realtà è impossibile avere una energia interna (e dunque un movimento) totalmente assente perché al minimo ci saranno sempre energie dovute all'incertezza inevitabile dovuta al principio d'indeterminazione. Il c_p risulta essere invece $\frac{5}{2} R$, si definisce infine $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$.

La trattazione svolta fin ora è valida solamente per gas perfetti monoatomici, se osserviamo molecole più complesse si nota che questi valori aumentano, in particolare per molecole biatomiche si ha

$$c_v = \frac{5}{2} R \quad c_p = \frac{7}{2} R; \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

Come ci spieghiamo questo fenomeno? Ricordando la funzione di energia cinetica interna (9) notiamo che, ripercorrendo i passaggi con cui abbiamo ottenuto c_v e c_p , possiamo tener conto dei gradi di libertà.

$$U = N_a \bar{\epsilon} = N_a \frac{\nu}{2} k_b \theta = \frac{\nu}{2} R \theta$$

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{d\theta} \right)_v = \frac{\nu}{2} R$$

In una prima rozza approssimazione potremmo vedere le molecole più complesse (due o più atomi) come delle sfere (gli atomi) legati mediante aste (i legami) inestensibili, in questo caso gradi di libertà si calcolerebbero, come visto in meccanica, considerando 3 d.o.f. per ogni particella e sottraendo i legami linearmente indipendenti che si instaurano. Nel caso di una molecola biatomica abbiamo $\nu = 3 + 3 - 1 = 5$. Tuttavia una molecola presenta peculiarità che rendono questo modello inapplicabile, è necessario studiare più approfonditamente la questione.

9.4 Molecole biatomiche

Se dovessimo vedere la molecola biatomica come un manubrio con i due atomi alle estremità (rotore rigido) avremmo solamente le componenti traslazionali e rotazionali dell'energia $\epsilon = \epsilon_{\text{trasl}} + \epsilon_{\text{rot}}$. La componente traslazionale sarebbe del tutto simile a quella vista per il caso monoatomico (in cui tutta l'energia è di questo tipo) con l'unica differenza di considerare la traslazione del centro di massa del sistema. L'energia rotazionale è data, nella sua forma più generale, immaginando una rotazione complessa, dalla formula già vista in meccanica.

$$\epsilon_{\text{rot}} = \sum \frac{1}{2} I_{\mu u} \omega_{\mu} \omega_u \quad \text{per } \mu, u = \{1, 2, 3\}$$

Dove $I_{\mu u}$ è il tensore d'inerzia, ovvero una matrice 3 per 3 che descrive il momento d'inerzia del corpo rigido rispetto alle rotazioni sui tre assi. Per il teorema spettrale è sempre possibile diagonalizzare una matrice simmetrica (cosa che è il tensore d'inerzia) effettuando un opportuno cambio di base (rotazione degli assi); in questo modo rimarranno solamente i tre termini sulla diagonale, ognuno associato alla rotazione rispetto ad un asse.

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

Tuttavia, se il sistema gode di simmetrie, gli assi della base rispetto a cui il tensore d'inerzia è diagonale saranno disposti lungo gli assi di simmetria, in questo caso uno degli assi giace sulla retta congiungente dei due nuclei.

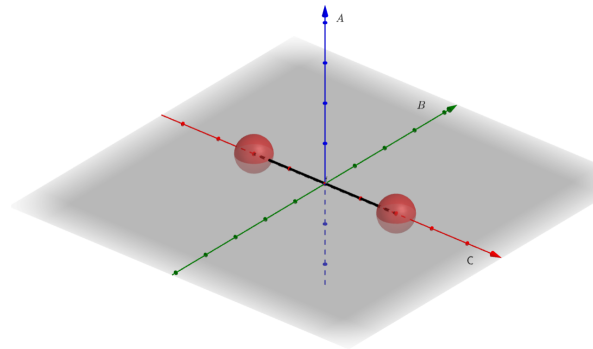


Figura 30: Schema del modello biatomico con gli assi disposti in modo che il tensore d'inerzia sia diagonalizzato. Uno dei tre assi giace sulla retta congiungente dei due nuclei.

Notiamo che i due assi perpendicolari alla congiungente dei nuclei non differiscono in nulla dunque avranno la stessa espressione, ricavabile dalla definizione del momento d'inerzia

$$I_a = I_b = \sum_{i=1}^2 m_i r_i^2$$

dove m_i sono le masse degli atomi ed r la distanza tra l'asse e le masse, ovvero metà della distanza (d) fra i due nuclei.

$$I_a = I_b = 2m \left(\frac{d}{2} \right)^2 = m \frac{d^2}{2}$$

L'inerzia sull'asse C è diversa perché le sfere ruoteranno ora attorno al loro asse

$$I_c = 2 \left(\frac{2}{5} m R^2 \right)$$

dove R è il raggio della sferetta che rappresenta l'atomo, ovvero il raggio atomico.



Figura 31: Molecola di H_2 , che esemplifica una semplice molecola biatomica, in cui sono rappresentati R , il raggio della molecola, ed r_p , il raggio del protone, che in questo caso coincide con il raggio del nucleo.

Tuttavia sappiamo che la massa non è equidistribuita nella molecola ma è concentrata nel nucleo dell'atomo che ha raggio dell'ordine di grandezza del raggio del protone (r_p), che ha dimensioni trascurabili rispetto a quelle della molecola (che in-

vece compaiono in I_a e I_b). La massa degli elettroni, essendo trascurabile rispetto a quella di protoni e neutroni può essere trascurata.

$$\begin{aligned}d &\simeq 0.75 = 0.75 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\R &\simeq 2d \\r_p &\simeq 1.7 \text{ fm} = 1.7 \cdot 10^{-15} \text{ m} \\m_p &\simeq m_n \simeq 2000m_e\end{aligned}$$

Ne deduciamo che l'energia rotazionale rispetto l'asse C è trascurabile dunque

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2$$

Ricordando il teorema d'equipartizione dell'energia ne deduciamo che, dato che dall'energia rotazionale emergono due gradi di libertà mentre da quella traslazionale 3, i gradi di libertà totali di un modello siffatto sono 5.

Tuttavia, l'approssimazione del legame come un'asta rigida non è corretto, questo infatti può vibrare, aggiungendo gradi di libertà al computo totale. Per tenerne conto possiamo modellare il legame come una molla. Scegliamo il nostro sistema di riferimento solidale alla molecola in modo da tenere in considerazione solamente le vibrazioni (le altre energie, già ricavate, restano invariate), in particolare al centro fra le due posizioni di quiete delle molecole. In questa condizione stiamo tenendo conto del movimento elastico di entrambi gli atomi contemporaneamente, per semplificare i calcoli facciamo uso della massa ridotta (μ) in modo da ridurre il modello ad una molla attaccata ad una parete con una massa, fissata ad una estremità della molla, che oscilla. Sia ξ la distanza istantanea della massa dalla posizione d'equilibrio, l'espressione dell'energia sarà la somma di quella cinetica, dovuta alla velocità di vibrazione della massa rispetto al centro di massa, e di quella potenziale, dovuta al potenziale elastico.

$$E = \frac{1}{2}\mu v_\xi^2 + \frac{1}{2}k\xi^2$$

dove k è la costante elastica della molla.

Per l'equipartizione delle energie abbiamo che un legame aggiunge due gradi di libertà (compaiono due gradi di libertà al quadrato nell'espressione dell'energia). In un sistema siffatto saranno presenti $5+2 = 7$ gradi di libertà.

Bisogna ora chiedersi: sperimentalmente, quanto ricavato è osservabile? La risposta è negativa: un metodo di verifica è quello di misurare il c_v che dipende direttamente dai d.o.f. Per una molecola monoatomica ci aspetteremmo $c_v = \frac{3}{2}R$ e questo è consistente con le osservazioni, tuttavia quando si osserva una molecola biatomica otteniamo un comportamento del tutto inaspettato: c_v cambia a seconda della temperatura con dei salti che assumono valori, in ordine crescente di temperatura: $\{\frac{3}{2}R, \frac{5}{2}R, \frac{7}{2}R\}$.

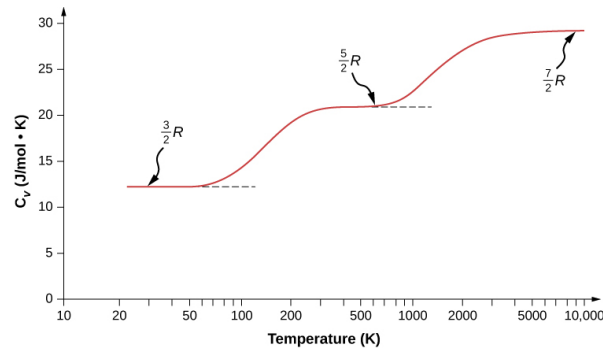


Figura 32: I vari "salti" di capacità termica in cui si "sbloccano" i d.o.f. di un gas biatomico all'aumentare della temperatura.

Questo è un limite per la fisica classica con la quale è impossibile spiegare questo comportamento. L'andamento "a gradini", discreto, è invece spiegabile dalla fisica quantistica: esistono delle energie di attivazione caratteristiche in cui si "sbloccano" i vari gradi di libertà.

9.5 Molecole poliatomiche

Cominciamo con il caso con triatomico, abbiamo due conformazioni possibili: una è quella lineare, come per la CO_2 in cui esiste una retta congiungente per i tre nuclei, l'altra è quella angolare, come nel caso dell' H_2O in cui gli atomi si dispongono a triangolo. Come prima, cominciamo approssimando i legami come indeformabili per studiare traslazioni e rotazioni per poi aggiungere le vibrazioni con il modello delle molle.

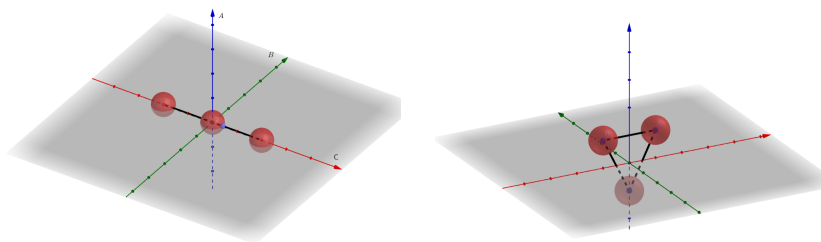


Figura 33: A sinistra, modello triatomico con forma lineare, a destra con forma angolare. Nel primo caso uno degli assi giace sulla retta passante per i tre nuclei, nel secondo no.

Per considerazioni analoghe a quelle per molecole biatomiche, nel caso lineare, a causa della disposizione di un asse in corrispondenza della congiungente, un d.o.f. si semplifica (2 d.o.f. dovuti alle rotazioni) mentre nel caso angolare non avviene nessuna semplificazione e si hanno 3 d.o.f. dovuti alle rotazioni.

Se al posto dei legami mettiamo delle molle e, come prima scegliamo un S.R.I. solidale al centro della molecola, otteniamo che nel caso lineare esistono 4 modi indipendenti per deformare le molle che tengono unite le molecole mentre in quello angolare 5, ad ognuno di questi modi si associa un d.o.f. dovuto all'energia cinetica ed uno all'energia potenziale elastica. Avremo così rispettivamente $3 + 3 + 5$ gradi di libertà per una molecola triatomica angolare mentre $3 + 2 + 4$ per una lineare.

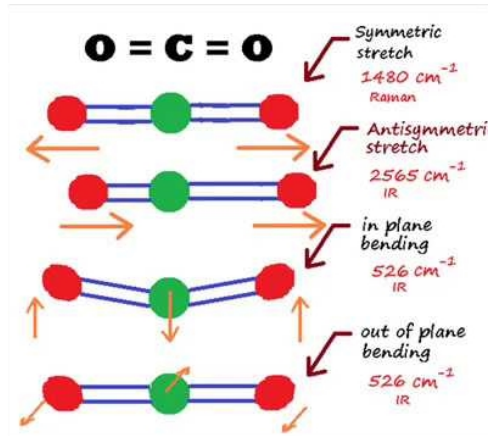


Figura 34: Rappresentazione dei 4 modi diversi in cui è possibile deformare una molecola triatomica lineare come la CO_2 .

Possiamo generalizzare per molecole poliatomiche

$$\text{angolare: } \nu = 3 + 3 + 2(3N - 6)$$

$$\text{lineare: } \nu = 3 + 2 + 2(3N - 5)$$

$$\Rightarrow c_v^{(\text{lin.})} = \frac{6N-5}{2}R; \quad c_v^{(\text{ang.})} = 3(N-1)R$$

9.6 c_p e c_v nei solidi

È interessante notare che per un solido, in cui $c_p \simeq c_v \simeq c$ sono praticamente identici, graficando la variazione di c in funzione della temperatura si ottiene che c cresce fino ad una certa temperatura θ_d detta **temperatura di Debye**, caratteristica per ogni elemento, e poi si stabilizza sempre sul valore di $3R$.

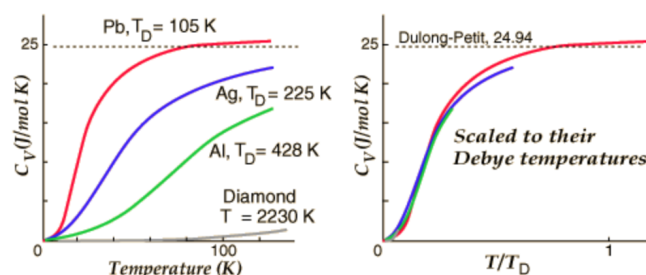


Figura 35: A sinistra: grafico capacità su temperatura di diversi elementi. A destra: lo stesso grafico riscaldato rispetto alle diverse temperature di Debye.

Si è notato sperimentalmente che in un intorno di zero si ha

$$c \sim \left(\frac{\theta}{\theta_d} \right)^3$$

Nell'ambito della fisica classica non si riesce a spiegare perché c diminuisca dopo una temperatura di soglia e perché lo faccia cubicamente; questo fu un grande limite della fisica classica che venne poi risolto dalla fisica quantistica. Tuttavia possiamo spiegarci la stabilizzazione ad $3R$: in un solido le molecole sono bloccate in un reticolo e l'unico grado di libertà è quello di vibrazione. Ci sono dunque due componenti indipendenti per ogni direzione (uno di energia cinetica e uno potenziale elastica), risultano così 6 gradi di libertà.

$$\Rightarrow c = \frac{6}{2}R = 3R$$

Che è proprio il valore a cui si stabilizza c sperimentale.

9.7 Legame tra c_p e c_v in un gas perfetto

Cominciamo con il trovare dQ in termini di c_v

$$\begin{aligned} pV &= nR\theta \\ d(pV) &= pdV + Vdp = nRd\theta \\ \Rightarrow pdV &= nRd\theta - Vdp \\ dQ &= dU + pdV = dU + nRd\theta - Vdp = \\ n c_v d\theta + nRd\theta - Vdp &= n(c_v + R)d\theta - Vdp \end{aligned} \quad (18)$$

Se imponiamo la pressione costante ($dp = 0$) otteniamo

$$\begin{aligned} (dQ)_p &= n(c_v + R)d\theta \\ \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_p &= n(c_v + R) \end{aligned}$$

Ricordando la definizione di C_p , c_p e c_v troviamo un'interessante relazione tra c_p e c_v

$$\begin{aligned} C_p &\equiv \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_p = n(c_v + R) \\ c_p &= \frac{1}{n} C_p = (c_v + R) \\ \Rightarrow c_p - c_v &= R \end{aligned} \quad (19)$$

Questa è detta **Relazione di Mayer**. Sfruttandola, e avendo ricavato i valori di c_v per gas mono, bi e poliatomici possiamo ricavare anche c_p e γ

$$\begin{aligned} c_p^{(\text{mono})} &= \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \\ c_p^{(\text{bi})} &= \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R \\ c_p^{(\text{poli, ang})} &= 3(N-1)R + R = (3N-2)R \\ c_p^{(\text{poli, lin})} &= \frac{6N-5}{2}R + R = \frac{6N-3}{2}R \\ \gamma^{(\text{ang})} &= 1 + \frac{2}{6N-6} \\ \gamma^{(\text{lin})} &= 1 + \frac{2}{6N-5} \end{aligned}$$

Questo modello è valido per N piccoli ma per N che tende a infinito da queste equazioni risulterebbe che γ in entrambi i casi tende ad 1, sperimentalmente si rileva che γ tende a $\frac{4}{3}$.

10 PROPRIETÀ DELLE TRASFORMAZIONI ADIABATICHE

A partire da δQ ricavato nella (18), utilizzando la relazione di Mayer

$$\delta Q = nc_v d\theta + p dV = nc_p d\theta - V dp$$

queste sono due forme equivalenti di esprimere calore, la prima rispetto c_v e la seconda rispetto c_p . Considerando una trasformazione adiabatica, il calore scambiato è nullo quindi entrambe le relazioni devono essere contemporaneamente nulle

$$\begin{aligned} & \begin{cases} nc_v d\theta + p dV = 0 \\ nc_p d\theta - V dp = 0 \end{cases} \\ & \begin{cases} nc_v d\theta = -p dV \\ nc_p d\theta = V dp \end{cases} \Rightarrow \gamma = -\frac{V}{p} \frac{dp}{dV} \\ & \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \\ & \Rightarrow \int \frac{dp}{p} = -\int \gamma \frac{dV}{V} \\ & \ln(p) = -\gamma \ln(V) + \text{cost.} = -\ln(V^\gamma) + \text{cost.} \\ & \ln(p) + \ln(V^\gamma) = \text{cost.} \\ & \ln(pV^\gamma) = \text{cost.} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow pV^\gamma = \text{cost.} \quad (20)$$

Quest'ultima è una relazione sempre valida per le trasformazioni adiabatiche, da ciò ricaviamo che in un piano di Clapeyron una curva adiabatica è più piccata di una isoterma avendo quest'ultima il volume elevato a potenza ($\gamma > 1$).

A partire da questa relazione (in cui compaiono p e V) possiamo ricavarne altre in cui appaiono θ e V o θ e p . Nel primo caso sostituiamo p , mediante l'equazione di stato dei gas perfetti

$$\begin{aligned} & \left(\frac{nR\theta}{V} \right) V^\gamma = \text{cost.} \\ & nR\theta V^{\gamma-1} = \text{cost} \Rightarrow \theta V^{\gamma-1} = \text{cost.} \end{aligned} \quad (21)$$

Nel secondo caso, sostituiamo V con l'equazione di stato dei gas perfetti in quest'ultima relazione ricavata

$$\begin{aligned} & \theta \left(\frac{nR\theta}{p} \right)^{\gamma-1} = \theta (nR\theta^{\gamma-1}) p^{1-\gamma} = \text{cost.} \\ & \theta^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cost.} \\ & \theta p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost.} \end{aligned} \quad (22)$$

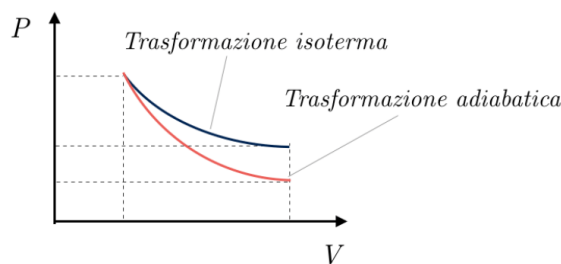


Figura 36: Grafico esemplificativo di un'adiabatica ed una isoterma, la prima decresce più rapidamente.

È immediato giustificare la pendenza maggiore della curva adiabatica con la seguente osservazione:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{isoterma}} = -\frac{p}{V} > -\gamma \frac{p}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{adiabatica}}$$

10.1 Calcolo del lavoro di una trasformazione adiabatica

Come visto per le isoterme, l'area sotto al grafico della trasformazione sul piano di Clapeyron è il lavoro.

$$L = \int_i^f p dV = \text{cost.} \int_i^f V^{-\gamma} dV = \frac{\text{cost.}}{1-\gamma} [V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}]$$

Dove è stata usata la relazione (20) per sostituire p nell'integrale.

Possiamo riscrivere queste relazioni notando che, a partire dalla (20) otteniamo

$$\begin{aligned} V^{1-\gamma} \text{cost.} &= p V^{\gamma} V^{1-\gamma} = p V \\ \Rightarrow L &= \frac{\text{cost.}}{1-\gamma} [p_f V_f - p_i V_i] = \frac{nR}{\gamma-1} [\theta_i - \theta_f] \end{aligned}$$

In quest'ultimo passaggio abbiamo semplicemente usato l'equazione di stato dei gas perfetti e cambiato segno ($\gamma > 1$). Possiamo ora sostituire $\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v}$

$$L = \frac{nR c_v}{c_p - c_v} [\theta_i - \theta_f] = \frac{nR c_v}{R} [\theta_i - \theta_f] = -n c_v \Delta \theta = -\Delta U$$

in quest'ultimo passaggio si ricordi la (16).

Dall'espressione del lavoro possiamo trarre alcune conclusioni: se $L > 0$ si ha un'espansione adiabatica e il gas si raffredda: $\Delta \theta < 0$, se $L < 0$ si ha una compressione adiabatica e il gas si riscalda: $\Delta \theta > 0$, se $L = 0$ si ha un'espansione libera in cui, come visto nell'esperimento di Joule $\theta_f = \theta_i$.

Exercise 13 (Espansione adiabatica). *Mostrare, usando il modello della T.C.G., che durante un'espansione adiabatica quasistatica un gas si raffredda.*

Consideriamo il gas nel cilindro+pistone, e concentriamoci su una singola molecola di cui andremo a considerare la componente della velocità parallela al movimento del pistone (le altre componenti non cambiano modulo, essendo gli urti elastici). Sia v la velocità della molecola (verso l'alto) e $V < v$ la velocità del pistone (sempre verso l'alto poiché è un'espansione). Mettiamo a sistema conservazione dell'energia e della quantità di moto

$$\begin{cases} \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} M V^2 = \frac{1}{2} M V'^2 + \frac{1}{2} m v'^2 \\ m v + M V = m v' + M V' \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v' = \frac{(m-M)v + 2MV}{m+M} \\ V' = \frac{(M-m)V + 2mV}{m+M} \end{cases}$$

Se il rapporto $r \equiv \frac{m}{M}$ tende a 0 (poiché la massa della molecola è molto inferiore di quella del pistone siamo nelle condizioni di una pallina che colpisce un muro elasticamente) avremmo

$$\begin{cases} v' = -v + 2V \\ V' = V \end{cases}$$

Possiamo quindi calcolare la variazione di energia cinetica della molecola, che corrisponde alla variazione di temperatura del gas dovuta all'urto di una singola molecola (ma le altre molecole si comporteranno analogamente dunque studiando l'energia cinetica di una molecola possiamo avere informazioni sulla temperatura).

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon = \frac{1}{2}m(v'^2 - v^2) = \frac{1}{2}m[(-v + 2v)^2 - v^2] = 2mV(V - v)$$

Ne deduciamo che

- se $V > 0$ (espansione) e $V < v$ allora $\Delta\varepsilon < 0$ dunque si ha un raffreddamento
- se $V < 0$ (compressione) e $V < v$ allora $\Delta\varepsilon > 0$ dunque si ha un riscaldamento
- se $V \rightarrow \infty$ la molecola non urta, saremmo dunque nel caso di un'espansione libera in cui $\Delta\varepsilon = \Delta\theta = 0$

10.2 Applicazioni delle espansioni adiabatiche

10.2.1 Espansione dell'universo

A seguito di conferme sperimentali si è arrivati alla conclusione che l'universo è in espansione, è interessante studiarne gli effetti mediante le conoscenze di termodinamica classica acquisite. Gli assunti che stanno alla base di questa trattazione sono che l'universo sia omogeneo ed isotropo e che sia modellizzabile come un fluido composito (stelle, pianeti ecc.) ma principalmente formato da fotoni liberi (fotoni primordiali). Inoltre sembra ovvio assumere che l'espansione dell'universo è libera visto che si sta espandendo nel vuoto (cosa ci sarebbe al di là dell'universo se no?). Isoliamo una regione di universo sferica di volume V e con energia interna U , definiamo il rapporto $\rho = \frac{U}{V}$ e calcoliamone il differenziale.

$$d\rho = d\left(\frac{U}{V}\right) = \frac{dU}{V} - U\frac{dV}{V^2} = \frac{dU}{V} - \rho\frac{dV}{V}$$

Essendo l'espansione adiabatica si ha $dU = -pdV$ e quindi, sostituendo

$$d\rho = -\frac{pdV}{V} - \rho\frac{dV}{V} = -(p + \rho)\frac{dV}{V}$$

Dobbiamo però fare una breve digressione per chiarire come l'universo si espanda: in realtà, a differenza dell'espansione di un gas, in questo caso è lo spazio stesso ad espandersi, trascinando con sé tutto ciò che vi si trova dentro (per la relatività generale lo spazio è un mezzo elastico deformabile), l'espansione avviene indipendentemente da ciò che c'è dentro lo spazio. Per esprimere questa espansione si usa un fattore di scala $a(t)$ che stabilisce come cambia la distanza fra due punti nel tempo, se a t_0 questi avevano distanza d_0 , dopo un intervallo di tempo si avrà $d(t) = a(t) \cdot d_0$.

Da questa informazione possiamo sapere come si espande la regione sferica tenuta in considerazione in funzione del tempo: sia r_0 il raggio iniziale della sfera e $V_0 \equiv \frac{4}{3}\pi r_0^3$ il volume iniziale

$$\begin{aligned} V(t) &= \frac{4}{3}\pi[a(t)r_0]^3 = \frac{4}{3}\pi a(t)^3 r_0^3 \\ dV &= (3a^2 da)V_0 \\ \frac{dV}{V} &= \frac{(3a^2 da)V_0}{\frac{4}{3}\pi a(t)^3 r_0^3} = \frac{(3a^2 da)V_0}{a(t)^3 r_0^3} = \frac{3da}{a} \end{aligned}$$

Ricordando il valore di $d\rho$ ottenuto precedentemente possiamo dividere ambo i membri per dt e trovare una relazione fra derivate

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -3(p + \rho)\frac{1}{a}\frac{da}{dt} \\ \dot{\rho} &= -3(p + \rho)\frac{\dot{a}}{a} \end{aligned}$$

Notiamo che la variazione della densità di energia interna varia come la variazione del "rate" d'espansione fratto il rate d'espansione stesso, questo rapporto è stato dimostrato essere costante ed è detto **costante di Hubble** indicata come $\frac{\dot{a}}{a} \equiv H$. Possiamo così riscrivere l'equazione precedente

$$\dot{\rho} = -3(p + \rho)H$$

Quest'ultima è nota come una delle **equazioni di Aleksandr Friedmann** (1888 - 1925), ottenute da alcune delle soluzioni delle equazioni della relatività generale. Visto che abbiamo trovato questa equazione assumendo l'universo in espansione adiabatica, e dalla relatività generale si perviene allo stesso risultato, possiamo affermare che la R.G. prevede un universo in espansione adiabatica.

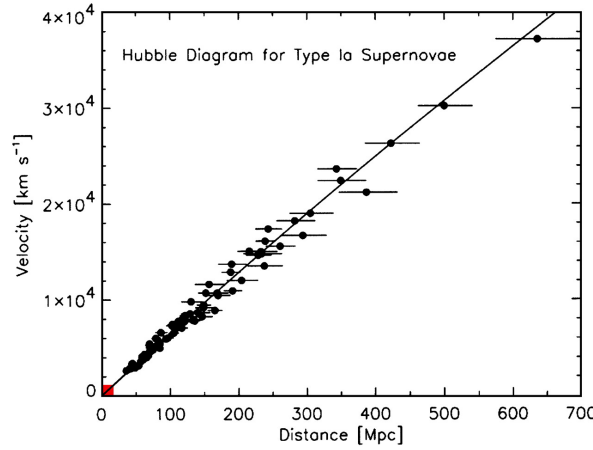


Figura 37: Grafico "velocità di espansione su distanza" in cui ogni punto indica una galassia a diversa distanza; i dati sperimentali confermano la legge di Hubble.

Volgiamo ora ricavare come varia la temperatura dell'universo in funzione del tempo, questo può fornirci un'enorme quantità di informazioni utili su di esso. Per far ciò serve conoscere l'equazione di stato del fluido $p(\rho)$, da cui sono ricavabili sia la funzione $a(t)$ che γ . Si è arrivato a sapere che per un fluido di tipo "radiazione" come il gas di fotoni, si ha

$$a(t) \propto t^{\frac{1}{2}}; \gamma = \frac{4}{3}$$

mentre per uno di tipo "materia" come per i barioni, si ha

$$a(t) \propto t^{\frac{2}{3}}; \gamma = \frac{5}{3}$$

. Data la relazione (21) per le trasformazioni adiabatiche quasistatiche e con gas perfetti (cosa che sono gas di fotoni e barioni), e ricordando che $V(t)$ varia come $a(t)^3$, otteniamo

- Radiazione: $\theta V^{1-\gamma} = \theta V^{\frac{1}{3}} \Rightarrow \theta a = \text{cost.}$
- Materia: $\theta V^{1-\gamma} = \theta V^{\frac{2}{3}} \Rightarrow \theta a^2 = \text{cost.}$

perché $V \propto a^3$.

Avendo ipotizzato inizialmente che la nostra porzione di universo è permeata da gas di fotoni, concentriamoci sulla relazione valida per le radiazioni, abbiamo una proporzionalità inversa dunque

$$a = \frac{\text{cost.}}{\theta} \Rightarrow \theta t^{\frac{1}{2}} = \text{cost.}$$

Perché è noto che $\alpha \propto \sqrt{t}$.

Portiamo ora questa relazione in scala logaritmica

$$\ln(\theta) = -\frac{1}{2} \ln(t) + \text{cost.}$$

Ecco ottenuta la relazione che cercavamo. Sapendo approssimativamente la vita dell'universo, e quindi i secondi che ci separano dal big bang (circa $4 \cdot 10^{17}$ s), e conoscendo la temperatura dell'universo attuale (pari a circa 3°K) possiamo ricavare la temperatura dell'universo in qualunque tempo cosmologico.

$$\begin{aligned} \ln(3) &= -\frac{1}{2} \ln(4 \cdot 10^{17}) + \text{cost.} \\ \text{cost.} &= \ln(3) + \frac{1}{2} \ln(4 \cdot 10^{17}) \simeq 21 \\ \Rightarrow \ln(\theta) &= -\frac{1}{2} \ln(t) + 21 \end{aligned}$$

È interessante sapere che l'energia (e quindi temperatura) massima raggiunta in laboratorio sulla terra è quella del collisore LHC del CERN di Ginevra che corrisponde a $13\text{TeV} = 1.3 \cdot 10^{13} \text{eV} = 1.3 \cdot 10^{13} \cdot 1.16 \cdot 10^4 \text{K} = 1.5 \cdot 10^{17} \text{K}$. Possiamo ricavare a quale tempo cosmico corrisponde questa temperatura

$$\begin{aligned} \ln(t) &= 2(21 - \ln(\theta)) \simeq -36 \\ t &\simeq e^{-36} \simeq 10^{-16} \text{s} \quad \text{dopo il big bang} \end{aligned}$$

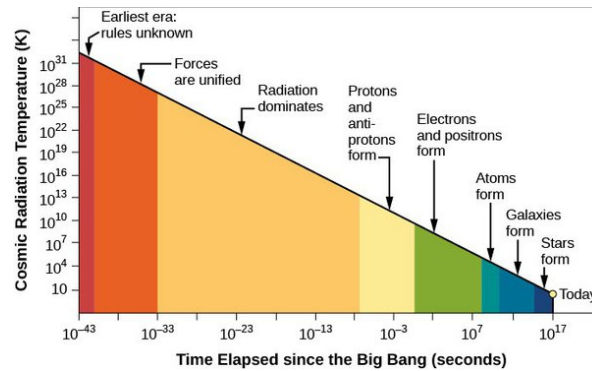


Figura 38: Grafico in scala doppio logaritmica della temperatura dell'universo in funzione del tempo cosmico. Si noti che c'è una soglia di tempo, detta **tempo di Planck** oltre il quale le leggi della fisica non valgono e le leggi della fisica quantistica e relativistica si contraddicono. Ciò, insieme ad altre considerazioni, ci suggerisce che le teorie odierne sono incomplete.

Infine, si può osservare come un universo in espansione conduce a un lento e progressivo raffreddamento verso lo zero assoluto, scenario che in ambito cosmologico va sotto il nome di **morte fredda dell'Universo**.

10.2.2 Dipendenza della temperatura dalla quota

Nell'esercizio (3) abbiamo ricavato una relazione che connette la pressione atmosferica con la quota, abbiamo tuttavia ipotizzato la temperatura costante al variare della quota, approssimazione che ci faceva sottostimare il valore misurato della pressione. Ci proponiamo ora di studiare la variazione di temperatura in funzione della quota per poi correggere la relazione trovata in precedenza. Partiamo da quanto già ricavato (7)

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg(z)}{R\theta(z)} dz$$

Innanzitutto, bisogna svolgere una breve digressione su cosa accada quando l'aria viene riscaldata in atmosfera. I fotoni provenienti dal sole aumentano la temperatura dell'aria che, espandendosi, diminuisce la sua densità. Per la legge di Archimede, questa massa d'aria sale ma salendo di quota incontra strati d'atmosfera a pressione inferiore, avviene così un'altra espansione di tipo adiabatico (tutte le trasformazioni dell'aria sono considerate adiabatiche data la sua scarsissima capacità termica). Usiamo la (22) facendone il logaritmo e calcolandone il differenziale.

$$\begin{aligned}\theta p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} &= \text{cost} \\ \ln(\theta) + \frac{1-\gamma}{\gamma} \ln(p) &= \text{cost.} \\ \frac{d\theta}{\theta} + \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{dp}{p} &= 0 \\ \frac{dp}{p} &= -\frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{d\theta}{\theta}\end{aligned}$$

Possiamo eguagliare quest'ultima con l'espressione di $\frac{dp}{p}$ ottenuta nell'esercizio già fatto

$$\begin{aligned}-\frac{\gamma}{1-\gamma} \frac{d\theta}{\theta} &= -\frac{Mg}{R\theta} dz \\ \frac{d\theta}{dz} &= -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R}\end{aligned}$$

Definiamo ora il gradiente termico L come

$$\begin{aligned}L &\equiv \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} \\ \frac{d\theta}{dz} &= -L\end{aligned}$$

Il segno negativo indica che all'aumentare della quota la temperatura diminuisce. Ad esempio, possiamo valutare L dell'aria considerandola un gas biatomico perfetto

$$\gamma = \frac{7}{5}, M = 28.8 \text{ g}, \Rightarrow L \simeq 9.7 \cdot 10^3 \frac{\text{K}}{\text{m}} \simeq 10 \frac{\text{K}}{\text{km}}$$

Tuttavia, questa previsione classica sovrastima ancora il valore misurato poiché non tiene conto della condensa dell'aria: il calore latente di condensa trattiene calore e diminuisce la temperatura. Il vero gradiente termico è $6.5 \frac{\text{K}}{\text{km}}$. Possiamo dunque determinare la temperatura in funzione della quota, conoscendo la temperatura alò livello del mare θ_0 integrando

$$\begin{aligned}\int d\theta &= - \int L dz \\ \theta(z) &= \theta_0 - Lz\end{aligned}$$

Questo approccio però ha validità solamente nei primi 10 km inferiori dell'atmosfera poiché a questa quota avvengono fenomeni che portano ad un'inversione di tendenza (come la formazione di ozono).

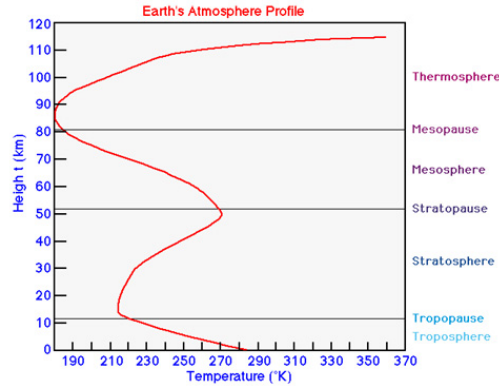


Figura 39: Grafico della temperatura in funzione della quota. La nostra trattazione è valida solamente nella troposfera. Si notino le varie inversioni di tendenza.

10.3 Metodi per il calcolo di γ

Esperimento di Ruchardt

In questo esperimento la misura di γ avviene tramite la misura del periodo d'oscillazione di una pallina posta all'imboccatura di un recipiente di vetro di volume V .

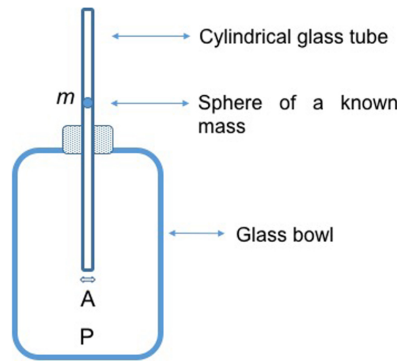


Figura 40: Schema dell'apparato sperimentale di Ruchardt.

All'equilibrio la pressione interna eguaglia quella atmosferica più quella esercitata dalla pallina.

$$p = p_0 + \frac{mg}{A}$$

Dove A è la superficie dell'imboccatura. Se si perturba l'equilibrio con una forza $dF = Adp$ la pallina comincerà a muoversi modificando il volume e quindi pressione e temperatura all'interno del recipiente. Vista la velocità delle trasformazioni possiamo considerarle adiabatiche, vale dunque la relazione $\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$, sostituendo

$$dp = -\gamma p \frac{dV}{V}$$

$$dF = Adp = -A\gamma p \frac{dV}{V} = -\frac{A^2\gamma p}{V} dz$$

Dove nell'ultimo passaggio si è sostituito $dV = Adz$. Notiamo che integrando la

precedente, per il secondo principio della dinamica otteniamo l'equazione tipica dell'oscillatore armonico.

$$\begin{aligned}\int dF &= - \int \frac{A^2 \gamma p}{V} dz \\ F = m\ddot{z} &= - \frac{A^2 \gamma p}{V} z \\ \ddot{z} + \frac{A^2 \gamma p}{mV} z &= 0 \Rightarrow \tau = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}} \\ \gamma &= \frac{4\pi^2 mV}{A^2 p \tau^2}\end{aligned}$$

Abbiamo così ottenuto una relazione in cui gamma è misurabile. La precisione della misura su τ , essendo elevato al quadrato, ha molta influenza sull'incertezza di γ .

10.3.1 Velocità del suono

Un metodo più preciso consiste nel misurare la velocità di propagazione delle onde sonore in un gas per inferire il valore di γ . In generale la velocità di propagazione delle onde sonore è data dalla relazione

$$v = \sqrt{\frac{k_s}{\rho}}$$

Dove ρ è la densità del mezzo e k_s il **modulo di comprimibilità adiabatico** che è definito come

$$\frac{1}{k_s} \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$$

Dove la s sta ad indicare che non vi sono scambi di calore.

In un gas la propagazione di un'onda sonora può essere vista come una compressione o espansione del mezzo che avviene adiabaticamente essendo estremamente rapida. Possiamo dunque scrivere

$$\begin{aligned}\frac{dp}{p} &= -\gamma \frac{dV}{V} \\ -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} &= \frac{1}{\gamma p} = \frac{1}{k_s} \\ k_s &= \gamma p \Rightarrow v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}\end{aligned}$$

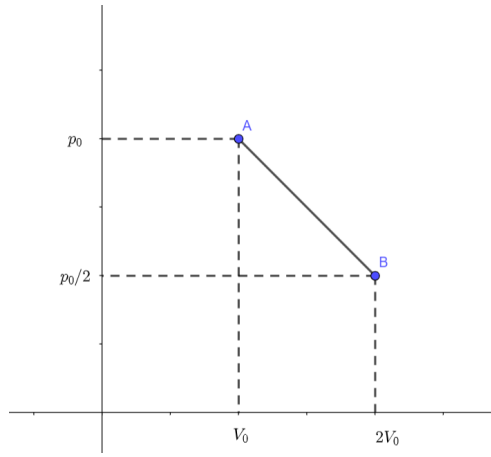
Da questa relazione possiamo ricavare l'espressione di γ in cui compaiono solo grandezze misurabili

$$\gamma = \frac{\rho v^2}{p}$$

Exercise 14 (Calcolo della capacità termica). *Sia la capacità termica di un gas perfetto monoatomico nella trasformazione τ*

$$C = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{d\theta} \right)_\tau$$

Dove τ è la trasformazione che porta dallo stato A: (p_0, V_0) a quello B: $(p_0/2, 2V_0)$ come riportato in figura


 Figura 41: Grafico della trasformazione τ

Si calcoli la funzione della capacità termica in funzione del volume $C_\tau(V)$.

La strategia di risoluzione (valida in generale per questo tipo di problemi) è quella di trovare una espressione di δQ in cui si possa mettere in evidenza $d\theta$ per poi trovare il rapporto $\left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_\tau$. Cominciamo con lo scrivere il primo principio

$$\delta Q = dU + p dV = n c_v d\theta + p dV = \left(n \frac{3}{2} R\right) d\theta + p dV$$

dove è stato sostituito c_v considerando l'ipotesi di gas monoatomico perfetto. Si noti che se il secondo termine della somma non ci fosse avremmo già risolto il problema perché avremmo trovato un'espressione di δQ in funzione di $d\theta$; questo sarebbe il caso in cui la trasformazione fosse a volume costante. Volendo mantenere la generalità, cerchiamo di esprimere sia p che dV in funzione di $d\theta$. Ricavare $p(V)$ è semplice considerando che la funzione che descrive la trasformazione è quella di una retta. Scriviamo la funzione di una retta passante per i due punti A e B di coordinate (p_0, V_0) e $(\frac{p_0}{2}, 2V_0)$

$$\begin{aligned} p - p_0 &= \frac{\frac{p_0}{2} - p_0}{2V_0 - V_0} (V - V_0) = -\frac{p_0}{2V_0} (V - V_0) \\ \Rightarrow p &= p_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{V}{2V_0} \right) \end{aligned}$$

Per ricavare dV in funzione di $d\theta$ usiamo l'ipotesi per cui il gas è perfetto. Dall'equazione di stato dei gas perfetti, sostituiamo p con la relazione appena ricavata

$$\left[p_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{V}{2V_0} \right) \right] V = nR\theta$$

Possiamo quindi differenziare quest'ultima equazione ed isolare dV

$$\begin{aligned} p_0 \left(\frac{3}{2} dV - \frac{V}{V_0} dV \right) &= nR d\theta \\ \Rightarrow dV &= \left[\frac{nR}{p_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{V}{V_0} \right)} \right] d\theta \end{aligned}$$

Possiamo infine sostituire quanto trovato nell'espressione di δQ per poi sostituire $x \equiv \frac{V}{V_0}$ e svolgere semplificazioni

$$\begin{aligned}\delta Q &= \left(n \frac{3}{2} R\right) d\theta + p_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{V}{2V_0}\right) \cdot \left[\frac{nR}{p_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{V}{V_0}\right)} \right] d\theta = \\ &= \left(n \frac{3}{2} R\right) d\theta + p_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{x}{2}\right) \cdot \left[\frac{nR}{p_0 \left(\frac{3}{2} - x\right)} \right] d\theta = nR \frac{15-8x}{6-4x} d\theta \\ \Rightarrow \frac{\delta Q}{d\theta} \tau &= nR \frac{15-8x}{6-4x} \\ C_\tau(x) &= \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{d\theta} \tau = R \frac{15-8x}{6-4x}\end{aligned}$$

Il problema è risolto. Risulta però molto interessante svolgere lo studio di funzione di quanto ottenuto il relazione al grafico della trasformazione.

Preliminarmente, notiamo che per $x = 1$ abbiamo $C_\tau(1) = \frac{7}{2}R$. Possiamo studiare il grafico della funzione ponendo sull'asse y $\frac{C_\tau}{\frac{7}{2}R}$. Inoltre, visto che il denominatore si annulla per $x = \frac{3}{2}$, abbiamo che la funzione tende a $+\infty$ da sinistra e a $-\infty$ da destra per il limite di $x \rightarrow \frac{3}{2}$; avremo un asintoto verticale. La funzione si annulla per $x = \frac{15}{8}$.

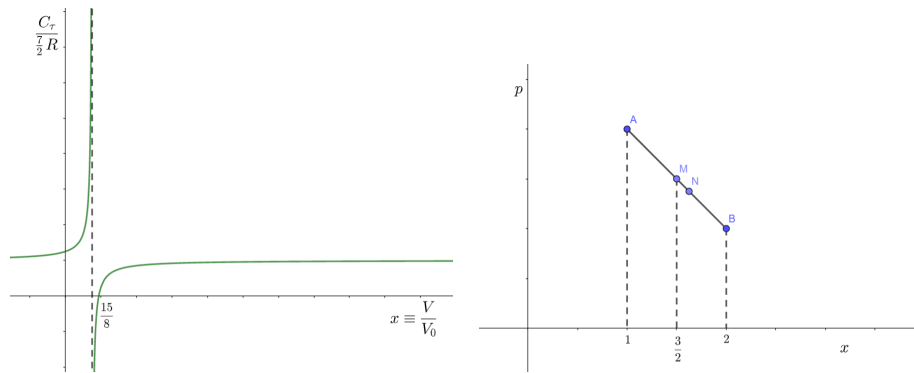


Figura 42: Grafico della funzione $C_\tau(x)$ affiancato da quello della trasformazione sul piano di Clapeyron.

Interpretiamo ora il grafico della funzione $C_\tau(x)$ in relazione a quello della trasformazione sul piano di Clapeyron.

Richiamando il primo principio

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

si ha che $\delta L > 0$ sempre, poiché la trasformazione è un'espansione, mentre dU varia allo stesso modo di $\delta\theta$, visto che stiamo considerando un gas perfetto in cui la temperatura coincide con l'energia interna a meno di una costante. Si consideri inoltre che quando x è nel punto medio fra A e B, ovvero ad $M = \frac{3}{2}$ si ha l'asintoto; ne segue che in un intorno sinistro di $\frac{3}{2}$, C_τ è positivo mentre in quello destro negativo (in M avviene un cambio di segno). Ora, ricordando che

$$C_\tau(x) = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{d\theta} \right)_\tau$$

se questo è maggiore di zero da 1 a $\frac{3}{2}$ si ha che il rapporto è crescente dunque può accadere o $d\theta > 0$ e $\delta Q > 0$ oppure $d\theta < 0$ e $\delta Q < 0$. Tuttavia, considerando le curve isoterme che intersecano la trasformazione τ si deduce che il segno di $d\theta$ è positivo fino ad M e negativo da M a B dunque bisognerà accettare l'ipotesi che $d\theta > 0$ e $\delta Q > 0$.

Per $x = \frac{3}{2}$, ovvero in M, $d\theta = 0$ e $dU = 0$, siamo nelle condizioni di una trasformazione isoterma. Interpretiamo la capacità termica infinita, in un intorno infinitesimo di M, come:

"indipendentemente da quanto calore fornisco, la temperatura non cambia". Per x compreso fra $\frac{3}{2}$ e 2 $d\theta < 0$ e $dU < 0$ ma visto che $\delta Q = dU + \delta L$ nonostante dU sia negativo, a causa della presenza di $\delta L > 0$, esiste una regione in cui δQ continua ad essere positivo e dunque la capacità risulta negativa (numeratore positivo e denominatore negativo). Interpretiamo la capacità negativa come: "fornendo energia la temperatura diminuisce". Questa regione va da M ad N = $\frac{15}{8}$ (in cui la capacità termica è nulla). Nel punto N in cui $C_\tau = 0$ siamo in condizioni di adiabaticità locale: in un intorno infinitesimo di questo punto non si scambia calore con l'esterno. In corrispondenza di questo punto la curva della trasformazione adiabatica corrispondente è tangente al grafico della trasformazione τ . Quando la componente in dU (negativa) sovrasta δL anche $\delta Q < 0$ dunque la capacità tornerà positiva (sia numeratore che denominatore negativi), ciò corrisponde alla regione da N a B.

11 TRASMISSIONE DEL CALORE

Come visto, il calore è stato introdotto formalmente a seguito dell'enunciazione del primo principio della termodinamica. La sua funzione è essenzialmente quella di ristabilire la conservazione di energia in presenza di lavoro non-adiabatico (non conservativo). Trasferire calore, in assenza di lavoro termodinamico, ha l'effetto macroscopico di far variare la temperatura, se ne deduce che il trasferimento di calore è un trasferimento di energia cinetica da un punto ad un altro dello spazio. Studiare il trasferimento di calore vuol dire studiare il passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro: compare per questo la variabile tempo, fin ora mai usata (poiché abbiamo studiato solo stati di equilibrio).

Esistono 3 distinte modalità di trasferimento di calore, vediamole.

11.1 Conduzione

Definition 18 (Conduzione termica). Si ha conduzione termica quando il trasferimento di calore avviene tra corpi a contatto, senza spostamento macroscopico di materia.

Ad esempio, nei solidi lo scambio avviene a causa dell'oscillazione elastica del reticolo o dell'oscillazione degli elettroni nella banda di conduzione.

La **Legge di Fourier** è una legge empirica che descrive il passaggio di calore per conduzione: presa una porzione infinitesima di sostanza di superficie dA e spessore dx , posta fra due temperature θ e $\theta + d\theta$, la quantità di calore trasferita da una faccia all'altra della sostanza è pari a

$$\frac{\delta Q}{dt} = -k dA \frac{d\theta}{dx}$$

La variazione del tempo del calore ha come unità il Watt ($W = J/s$) ed è una potenza. Questa legge ci dice che il trasferimento di calore avviene dalla superficie a temperatura maggiore a quella minore (a causa del segno meno) proporzionalmente al gradiente di temperatura (la differenza di temperatura rispetto allo spessore), alla superficie di contatto e di una costante k (di dimensione $Wm^{-1}K^{-1}$) detta **conducibilità termica**. Fisicamente, rappresenta un indice di "quanto bene la sostanza conduce il calore"; in generale la conducibilità termica può dipendere dalla temperatura (ad esempio nei gas $k = f(\sqrt{\theta})$). Ecco alcuni esempi

- $k_{Ag} = 400 Wm^{-1}K^{-1}$
- $k_{ghiaccio} = 2 Wm^{-1}K^{-1}$
- $k_{vetro} = 1 Wm^{-1}K^{-1}$
- $k_{aria} = 0.02 Wm^{-1}K^{-1}$

Notiamo che i metalli sono ottimi conduttori e che a loro confronto l'aria ha conducibilità termica minore di 4 ordini di grandezza, per questo motivo, molte delle trasformazioni dell'aria possono essere approssimate come adiabatiche (scarso scambio di calore per conduzione). È possibile applicare la legge di Fourier, con opportuni integrali, a forme diverse di conduttori, di seguito sono riportati alcuni semplici esempi

Exercise 15 (Conduttore con geometria planare omogeneo posto fra due termostati). Si consideri un parallelepipedo di spessore d e con una facce di area A che deve isolare la temperatura interna θ_1 da quella ambientale θ_2 . Il flusso di calore è costante dunque lo è anche il gradiente termico. Integrando l'equazione di Fourier per tutto lo spessore d si ottiene

$$P = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{kA(\theta_1 - \theta_2)}{d} = HA(\theta_1 - \theta_2)$$

dove $H \equiv \frac{k}{d}$ è detta **conduttanza termica**. È semplice dimostrare che mettendo in serie n conduttori, ciascuno di conduttanza H_i , la conduttanza totale vale

$$\frac{1}{H_{\text{tot}}} = \sum_i \frac{1}{H_i}$$

Per semplicità studiamo il caso di due conduttori piani in serie, chiamiamo θ_1 la temperatura esterna, $\bar{\theta}$ la temperatura presente fra i due conduttori e θ_2 la temperatura interna, tali che $\theta_1 > \bar{\theta} > \theta_2$. Imponiamo che la potenza del primo conduttore è uguale a quella del secondo che è uguale a quella totale

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} &= P_1 = P_2 \\ H_1 A(\theta_1 - \bar{\theta}) &= H_2 A(\bar{\theta} - \theta_2) \\ \Rightarrow \bar{\theta} &= \frac{H_2 \theta_2 + H_1 \theta_1}{H_2 + H_1} \\ H_{\text{tot}} A(\theta_1 - \theta_2) &= H_1 A \left(\theta_1 - \left(\frac{H_2 \theta_2 + H_1 \theta_1}{H_2 + H_1} \right) \right) \\ \Rightarrow H_{\text{tot}} &= \frac{H_1 H_2}{H_2 + H_1} \Leftrightarrow \frac{1}{H_{\text{tot}}} = \frac{1}{H_1} + \frac{1}{H_2} \end{aligned}$$

Si noti che in questo caso particolare, nonostante il conduttore non sia in uno stato di equilibrio (infatti la temperatura non è la stessa in tutto il corpo), il suo sia uno stato stazionario cioè che la sua condizione non cambia nel tempo. La temperatura decresce linearmente rispetto allo spessore ma per ogni valore di spessore si ha una temperatura definita e costante, per questo si ha $\theta = f(x)$ e non $\theta = f(x, t)$. Questo caso semplice si ha perché le temperature a contatto con le due facce del conduttore sono costanti, se così non fosse si avrebbe un'espressione molto più complessa che non tratteremo.

Exercise 16 (Conduttore con geometria cilindrica omogeneo posto fra due termostati). Un conduttore cilindrico cavo ha un termostato all'interno della cavità a temperatura θ_1 e l'ambiente è a temperatura θ_2 ($\theta_1 > \theta_2$), il cilindro è spesso $d = r_2 - r_1$ ed è lungo L . Calcolare la potenza termica.

$$\begin{aligned} A &= 2\pi r L \\ \frac{\delta Q}{dt} &= -k 2\pi r L \frac{d\theta}{dr} \\ d\theta &= -\frac{\delta Q}{dt} \frac{1}{2\pi L k} \frac{dr}{r} \\ \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta &= -\int_{r_1}^{r_2} \frac{\delta Q}{dt} \frac{1}{2\pi L k} \frac{dr}{r} \\ \theta_2 - \theta_1 &= -\frac{\delta Q}{dt} \frac{1}{2\pi L k} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \end{aligned}$$

Exercise 17 (Conduttore guscio sferico tra due termostati). Un termostato interno al guscio ha temperatura θ_1 mentre la temperatura esterna è di θ_2 ($\theta_1 > \theta_2$), i raggi interno ed esterno sono r_1 ed r_2 e lo spessore $r_2 - r_1 = dr$.

$$\begin{aligned} A &= 4\pi r^2 \\ \frac{\delta Q}{dt} &= -k 4\pi r^2 \frac{d\theta}{dr} \\ d\theta &= -\frac{\delta Q}{dt} \frac{1}{k 4\pi r^2} dr \\ \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta &= -\frac{\delta Q}{dt} \frac{1}{k 4\pi} \left(\int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} \right) \\ (\theta_1 - \theta_2) &= \frac{\delta Q}{dt} \frac{1}{k 4\pi} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \\ \frac{\delta Q}{dt} &= \frac{4\pi k (\theta_1 - \theta_2) r_1 r_2}{(r_2 - r_1)} \end{aligned}$$

11.2 Convezione

Definition 19 (Convezione). La convezione è un trasferimento di calore che avviene nei fluidi e che implica uno spostamento di materia.

Il fenomeno è complesso dal punto di vista teorico ma è descritto approssimativamente dalla legge empirica, detta **legge di Newton**

$$\frac{\delta Q}{dt} = h dA (\theta - \theta_{\infty})$$

Dove θ è la temperatura del corpo mentre θ_{∞} è la temperatura dell'ambiente. A partire dalla legge di Newton è possibile ricavare la legge oraria della variazione di temperatura del corpo in funzione del tempo. Bisogna trovare una grandezza che faccia da "ponte" fra la variazione di calore nel tempo e la variazione di temperatura nel tempo, questa è la capacità termica. Assumiamo che il corpo immerso nell'ambiente abbia temperatura maggiore della temperatura ambiente $\Delta\theta < 0$

$$\begin{aligned} C &= \frac{\delta Q}{d\theta} \Rightarrow \delta Q = C d\theta \\ \frac{\delta Q}{dt} &= C \frac{d\theta}{dt} = C \frac{d}{dt}(\theta(t) - \theta_{\infty}) = C \frac{d}{dt}(\Delta\theta) \\ \frac{d}{dt}(\Delta\theta(t)) &= -\frac{hA}{C} \Delta\theta \\ \Rightarrow \Delta\theta(t) &= \Delta\theta(0) e^{-\frac{hA}{C}t} \\ \theta(t) &= \theta_{\infty} + (\theta(0) - \theta_{\infty}) e^{-\frac{hA}{C}t} \end{aligned}$$

Il raffreddamento del corpo avverrà esponenzialmente fino a stabilizzarsi alla temperatura ambiente dopo un certo intervallo di tempo.

11.3 Irraggiamento

L'irraggiamento è una forma di scambio di calore che usa come mezzo le onde elettromagnetiche, per questo motivo può avvenire anche nel vuoto (a differenza dei precedenti due), per questo è la forma di scambio più diffusa nell'universo. Sperimentalmente, la **Legge di Stefan-Boltzmann** descrive la potenza irradiata da un corpo

$$\frac{\delta Q}{dt} = \varepsilon \sigma A \theta^4$$

dove A è la superficie del corpo, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ una costante di proporzionalità e ε l'**emittanza spettrale**, un parametro che varia da 0 ad 1 e che indica quanto bene un corpo approssimi un **corpo nero**. Bisogna capire cosa sia un corpo nero.

11.3.1 Il corpo nero

Ogni corpo fisico investito da radiazione elettromagnetica può riflettere (non entra ma sbatte), trasmettere (entra ed esce modificata) o assorbire (entra e non esce) tale radiazione. Definiamo le frazioni di radiazione riflessa, trasmessa e assorbita (rispetto alla radiazione totale) come riflettanza r , trasmittanza t e assorbanza (o albedrio) a . Queste dipendono dalla lunghezza d'onda della radiazione (vale la relazione $v\lambda = c$ dove v è la frequenza, λ la lunghezza d'onda e c la velocità della luce nel vuoto) e dall'angolo di incidenza α . Chiaramente la somma di queste frazioni deve sempre essere pari all'unità.

Definition 20 (Corpo nero). Definiamo **corpo nero** un corpo tale che

$$\forall \alpha, \lambda a(\lambda, \alpha) = 1$$

cioè un corpo che assorbe tutte le radiazioni su di esso incidenti.

Per la **legge di Kirchoff**, valida per qualunque corpo, la radiazione assorbita deve essere totalmente riemessa dopo un certo intervallo di tempo. Per un corpo nero è nota la funzione con cui è emessa la radiazione in funzione della lunghezza d'onda, detta funzione di Planck

$$f_{cn}(\lambda) = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda\theta}} - 1)}$$

dove c_1 e c_2 sono costanti.

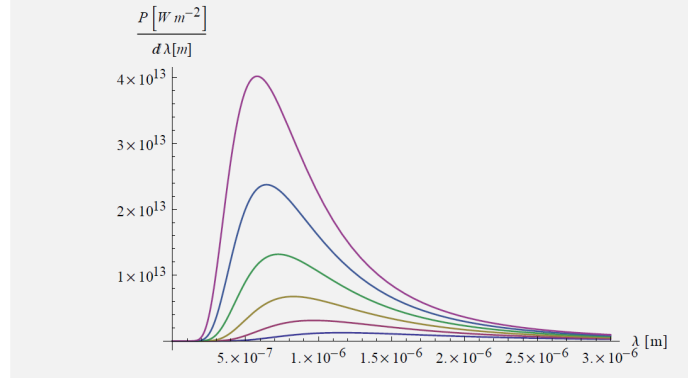


Figura 43: Curve di emissione di corpo nero in funzione della lunghezza d'onda a diverse temperature (2500K; 3000K; 3500K; 4000K; 4500K; 5000K).

Possiamo ora fornire una spiegazione più esaustiva del significato dell'emittanza ε , che è definita come

$$\varepsilon = \frac{f(\lambda)}{f_{cn}(\lambda)}$$

Integrando la funzione di Planck su tutto lo spettro si ottiene la legge di Stefan-Boltzmann per un corpo nero ($\varepsilon = 1$)

$$\int f_{cn}(\lambda) d\lambda = \sigma \theta^4$$

che per un corpo generico va corretta con l'aggiunta di ε . Derivando la funzione di Planck e ponendola uguale a zero si ottiene la lunghezza d'onda in cui l'emissione è massima (a parità di temperatura del corpo che emette), questa soddisfa la relazione

$$\lambda_{max} \theta = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ mK} = \text{cost.}$$

Questa è detta **legge di Wien**.

È possibile realizzare un corpo nero in laboratorio con un contenitore cubico le cui pareti interne sono rivestite di un materiale nero e su cui viene applicato un piccolo foro su una delle pareti. Si riscalda per irraggiamento il cubo (mettendolo in un forno molto più grande dentro il quale è stato realizzato il vuoto e senza far toccare il cubo con le pareti del forno), la radiazione che penetra nel cubo viene certamente assorbita e la radiazione riemessa dal forellino rispetta la legge di Planck.

Exercise 18 (Sistema Terra-Sole). *I dati noti sono:*

- $k_s = 1350 \text{ Wm}^{-2}$ (energia che arriva per irraggiamento dal sole sulla cima dell'atmosfera per unità di superficie e di tempo)
- $\lambda_{max} =$ (massimo dello spettro solare, corrispondente alla riga giallo-verde)
- $R = 7 \cdot 10^8 \text{ m}$ (raggio del sole)
- $r = 6.7 \cdot 10^6 \text{ m}$ (raggio della terra)
- $d = 1.5 \cdot 10^{11}$ (distanza terra-sole)

- $\alpha = 0.35$ (albedo medio della terra, ovvero la riflettanza della terra)

e si vuole calcolare (1) se il sole può essere approssimato ad un corpo nero e (2) la temperatura media sulla terra (considerando solo l'irraggiamento del sole).

1. Se il sole fosse un corpo nero avremmo $\epsilon = 1$ e dovrebbero valere contemporaneamente la legge di Wien e quella di Stefan-Boltzmann, le possiamo mettere a sistema

$$\begin{cases} \theta = \frac{2.9 \cdot 10^{-3}}{\lambda_{\max}} = 5686 \text{ K} \\ \frac{\delta Q}{dt} = 1 \cdot 4\pi R^2 \cdot \sigma \theta^4 = 4\pi d^2 k_s \end{cases}$$

$$\begin{cases} \theta = \frac{2.9 \cdot 10^{-3}}{\lambda_{\max}} = 5686 \text{ K} \\ \theta = \sqrt[4]{\frac{d^2 k_s}{R^2 \sigma}} = 5770 \text{ K} \end{cases}$$

Come vediamo, i due valori di θ sono molto simili, ne deduciamo che il sole approssima molto bene un corpo nero (il dato sperimentale è stato inserito nel sistema con k_s , abbiamo poi confrontato la misura sperimentale con quella teorica ottenuta a partire dall'ipotesi di corpo nero).

2. Per conoscere la temperatura della terra imponiamo che l'energia emessa dalla terra è uguale a quella che assorbe dal sole

$$(1 - \alpha)\pi r^2 k_s = 1 \cdot 4\pi r^2 \sigma \theta_e^4$$

$$\theta_e = \left[\frac{(1 - \alpha)k_s}{4\sigma} \right]^{\frac{1}{4}} \simeq 255 \text{ K} \simeq -18^\circ \text{C}$$

dove la radiazione assorbita è uguale a quella che arriva dal sole meno quella riflessa secondo quanto indicato dall'albedo (da qui il coefficiente moltiplicativo $(1 - \alpha)$).

Il valore ottenuto è inferiore a quello reale, di circa 288°K , poiché non abbiamo tenuto conto dell'effetto serra che, trattenendo all'interno dell'atmosfera le radiazioni infrarosse per riflessione, fa aumentare la temperatura.

Exercise 19 (Bilancio termico del corpo umano). Il corpo umano emette calore con una potenza di circa 110 W a causa del metabolismo basale dell'organismo. Il calore che scambia è dovuto sia all'irraggiamento che alla convezione (visto che l'aria è uno scarso conduttore la conduzione è trascurabile). È dimostrabile che se un corpo è immerso in un altro (come il corpo umano nell'aria) e la differenza fra le temperature è molto minore della media fra esse (cosa che si avvera per la temperatura ambiente e corporea), la legge che esprime la potenza con cui viene scambiato il calore è (dove θ è la temperatura corporea e $\theta_{\text{inf}}^{\text{ty}}$ quella ambientale)

$$P = \frac{\delta Q}{dt} = hA(\theta - \theta_{\infty})$$

Questo è della stessa forma della legge della convezione, basterà quindi sommarle

$$P = \frac{\delta Q}{dt} = h_t A(\theta - \theta_{\infty}) + h_c A(\theta - \theta_{\infty}) = HA(\theta - \theta_{\infty})$$

dove $H \equiv h_t + h_c$, h_c è in generale più piccolo di h_t .

Ora, conoscendo la temperatura corporea θ , H e A e la potenza con cui emette calore il corpo (che si possono misurare) è possibile ricavare dalla formula precedente la temperatura che dovrebbe avere l'ambiente per essere in equilibrio termico con il corpo umano. ne risulta che la temperatura di equilibrio è di 26°C (considerando un corpo nudo), se $\theta_{\text{inf}}^{\text{ty}} < 26^\circ \text{C}$ bisognerà vestirsi per isolare il corpo e diminuire H , se $\theta_{\text{inf}}^{\text{ty}} > 26^\circ \text{C}$ si attiveranno i meccanismi di termoregolazione corporei che con la sudorazione raffreddano il corpo poiché l'acqua sulla superficie della pelle evaporando assorbe calore latente di fusione.

Exercise 20 (Scambio combinato per conduzione ed irraggiamento). In un sistema come quello in figura, dove un'estremità è stata annerita (ovvero è stata resa un corpo nero) una sbarra di rame isolata sui lati lunghi è a contatto diretto con un termostato a 20 gradi Kelvin ad una estremità ed è riscaldato per irraggiamento da una sorgente a 300 Kelvin dall'estremità in cui è stata annerita. Vogliamo calcolare la differenza di temperatura fra le due estremità.

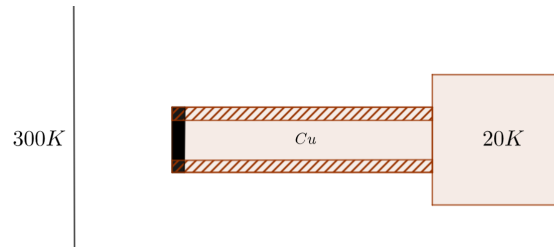


Figura 44: Schema dell'apparato

La potenza con cui emette in corpo nero all'interno della sbarra di rame è regolato dalla legge di Stefan-Boltzmann, questa deve essere uguale alla potenza con cui assorbe calore, regolata dalla legge di Fourier

$$\frac{\delta Q}{dt} = \varepsilon \sigma A \theta^4 = kA \frac{d\theta}{dx}$$

Si noti che $\varepsilon = 1$ perché è un corpo nero, $dx = L$ e $d\theta = \Delta\theta$.

$$\Delta\theta = \frac{\sigma L \theta^4}{K} \simeq 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}$$

$$\theta_1 = \theta_2 + \Delta\theta \simeq 20.0046 \text{ K}$$

12 SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

12.1 Paradosso di Loschmidt

Consideriamo tre esempi di applicazione del primo principio della termodinamica già visti: il blocchetto che scivola su una rampa con attrito, due corpi in contatto che scambiano calore e l'espansione adiabatica di un gas nel vuoto (analogamente all'esperimento di Joule). Il primo principio fornisce informazioni sull'"economia" dell'energia scambiata nelle trasformazioni ma non fornisce alcuna restrizione sulla direzione in cui devono avvenire queste trasformazioni. In altre parole, attenendosi solo al primo principio basterebbe cambiare il segno alle trasformazioni per ottenere, ad esempio, un blocchetto che sale spontaneamente sulla rampa restituendo il calore dissipato per attrito, o il calore che passa da un corpo più freddo ad uno più caldo spontaneamente. È chiaro che questi fenomeni non si riscontrano nell'esperienza, ciò ci suggerisce la necessità di introdurre un nuovo principio che stabilisca una **linea del tempo**, infatti la possibilità di invertire le trasformazioni termodinamiche equivarrebbe a "mandare a ritroso" il tempo.

Tuttavia, prendendo in esame le leggi fondamentali della fisica, ad esempio la legge di Newton $F = m\ddot{x}$, risulta che queste sono **invarianti rispetto al tempo** (o t -invarianti), cioè sono valide sia per t che per $-t$. Anche se considerassimo le leggi della fisica quantistica, anche queste godono di t -invarianza. Sorge quindi un problema profondo: se a livello microscopico la natura "non distingue tra passato e futuro" perché a livello macroscopico sembra evidente dall'esperienza che vi sia una direzione privilegiata della freccia del tempo (dal passato verso il futuro), testimoniata dall'impossibilità di invertire le trasformazioni termodinamiche. Questo problema è detto **paradosso di Loschmidt**, alla fine di questa sezione arriveremo a fornire una spiegazione plausibile a questo problema ma è bene tenere a mente che ancora oggi non esiste un consenso generale su di esso.

A causa dell'impossibilità di portare a ritroso una trasformazione termodinamica macroscopica si postula che non esistano trasformazioni **reversibili** (ovvero che si possono portare all'indietro) e cioè che tutte le trasformazioni reali sono **irreversibili**. Questi due concetti sono di fondamentale importanza.

Esistono tre coppie di eventi sperimentali discordanti fra mondo microscopico e macroscopico del tutto equivalenti:

- t -invarianza delle leggi fondamentali \nleftrightarrow freccia del tempo macroscopica
- reversibilità microscopica \nleftrightarrow irreversibilità macroscopica
- forze fondamentali tutte conservative \nleftrightarrow esistenza di forze macroscopiche non conservative

L'ultimo punto è esattamente analogo ai primi due infatti possiamo vedere il problema in termini di calore e lavoro: ci chiediamo se sia sempre possibile trasformare tutto il lavoro in calore e tutto il calore in lavoro. Sicuramente trasformare tutto il lavoro in calore è possibile, ad esempio quando si sfregano due pietre sott'acqua; il problema sta nell'inverso. Dal punto di vista teorico, basandosi sul primo principio, sarebbe possibile: ad esempio in una trasformazione quasistatica a temperatura costante di un gas perfetto all'interno di un pistone, si ha $\Delta U = 0$ perché la temperatura è costante dunque $L = Q$. Si noti che una macchina come un pistone del tipo appena considerato non ha una vera utilità pratica perché non è una trasformazione ciclica: una volta finita l'espansione (facendo un lavoro $L > 0$), per tornare allo stato iniziale bisognerà passare inevitabilmente dallo stesso percorso e dunque compiere lo stesso lavoro con segno opposto, il ciclo in totale avrebbe un lavoro pari a zero e dunque sarebbe inutile. Tuttavia, queste sono tutte idealizzazioni che non tengono conto delle forze d'attrito, che per quanto riducibili con varie tecniche non sono mai

annullabili. A causa di ciò la trasformazione precedente dissiperebbe sempre una certa quantità di calore e il lavoro totale di un ciclo sarebbe negativo

$$\begin{aligned}L_{\text{andata}} &= Q - Q_{\text{att}} \\L_{\text{ritorno}} &= -Q - Q_{\text{att}} \\L_{\text{tot}} &= -2Q_{\text{att}}\end{aligned}$$

Dunque in generale in un ciclo di una macchina isoterma si ha $Q = L \leq 0$ dove è $Q = L = 0$ solo nel caso ideale in cui non vi siano forze non conservative. Il dato sperimentale dell'impossibilità di eliminare le forze non conservative (e dunque l'impossibilità di non dissipare calore in una trasformazione) è stato elevato a principio nella seconda metà del 1800

12.2 Enunciato di Kelvin-Planck

Definition 21 (Definizione di Kelvin-Planck del secondo principio). È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di convertire interamente in lavoro il calore assorbito da un unico serbatoio. In linguaggio matematico: in una trasformazione in cui $\Delta U = \text{costante}$ allora $L = Q_1 + Q_2 = |Q_1| - |Q_2| > 0$ dove Q_1 è il calore assorbito dalla macchina (> 0) e Q_2 il calore dissipato (< 0).

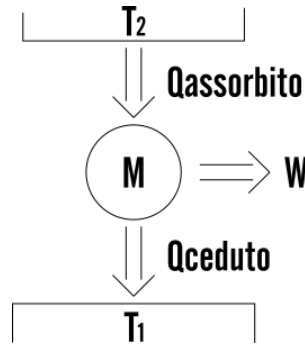


Figura 45: Schema della macchina termica minimale.

Questo principio stabilisce l'impossibilità del moto perpetuo di seconda specie ovvero di sfruttare unicamente una fonte di calore, potenzialmente di capacità termica infinita (come il mare o l'aria) per creare lavoro. Parte del calore non viene convertito ma sprecato, dissipandosi in un serbatoio più freddo.

Visto che non tutto il calore può essere trasformato in lavoro, possiamo definire l'efficienza come la frazione di calore assorbita convertita in lavoro utile

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} < 1$$

Quest'ultima disuguaglianza è un'altra forma della definizione del secondo principio della termodinamica secondo Kelvin-Planck. Nel caso di macchine politermiche, cioè che lavorano in presenza di più di due termostati, l'efficienza è

$$\eta = \frac{L}{\sum_i Q_{\text{abs}}}$$

12.2.1 Macchina di Stirling

A parità di sorgenti è possibile costruire infinite macchine termiche con cicli termodinamici e rendimenti diversi. Consideriamo la macchina di Stirling, un ciclo reversibile composto da due isoterme e due isocore.

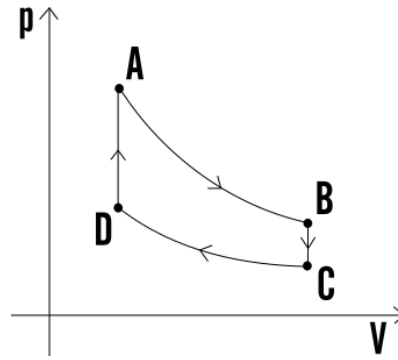


Figura 46: Grafico sul piano di Clapeyron di un ciclo di Stirling

Questo tipo di macchina è detta a "combustione esterna", cioè funziona con una sorgente di calore esterna al sistema. Si fa inoltre uso di un sistema esterno rigeneratore R, ovvero un sistema ausiliario che nella fase di andata accumula calore che viene restituito nella fase di ritorno. Questo rigeneratore R aiutò Stirling ad aumentare l'efficienza della sua macchina rispetto a quelle del tempo. Vogliamo calcolare il rendimento di questa macchina, cominciamo con il rilevare che nella trasformazione AB assorbe calore, BC lo emette, CD lo emette e DA lo assorbe.

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{L}{Q_{abs}} = \frac{L}{Q_1 + Q_R} \\ L_{AB} &= nR\theta_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \\ L_{CD} &= nr\theta_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) = nr\theta_2 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \\ L &= L_{AB} + L_{CD} = nR \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) (\theta_1 - \theta_2) \\ Q_1 &= nR \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) (\theta_1 - \theta_2) \\ Q_R &= nc_v(\theta_1 - \theta_R) \\ \eta &= \frac{L}{Q_{abs}} = \frac{L}{Q_1 + Q_R} = \frac{R \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) (\theta_1 - \theta_2)}{R\theta_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) + c_v(\theta_1 - \theta_2)}\end{aligned}$$

12.2.2 Ciclo Otto

Questo ciclo termodinamico a combustione interna, tipicamente usato nei motori a benzina che sfrutta l'utilizzo di una candela per far esplodere il fluido ed ottenere un'espansione adiabatica (visto che esplode l'espansione avviene tanto rapidamente da non scambiare calore con l'ambiente). È caratterizzato da due adiabatiche chiuse da due isocore, come in figura.

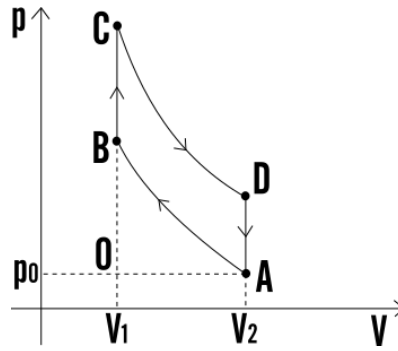


Figura 47: Grafico del ciclo otto. AB e CD sono curve adiabetiche, BC e DA curve isocore.

vogliamo ricavare il rendimento di questo ciclo. Osservando che il calore viene assorbito solamente nel tratto isoterma DA (Q_1), possiamo scrivere

$$\eta = \frac{L}{Q_{abs}}$$

Ipotizziamo che il gas all'interno della macchina sia perfetto, sappiamo che il lavoro di un'isocora è nullo e conosciamo quello di un'adiabatica per un gas perfetto; inoltre sappiamo che il calore è assorbito unicamente nell'isocora CB ed è uguale alla variazione di energia interna del gas perfetto (essendo un'isocora), che conosciamo.

$$L = nc_v(\theta_C - \theta_D) + nc_v(\theta_A - \theta_B)$$

$$Q_{abs} = \Delta U = nc_v(\theta_C - \theta_B)$$

$$\eta = \frac{nc_v(\theta_C - \theta_D) + nc_v(\theta_A - \theta_B)}{nc_v(\theta_C - \theta_B)} = \frac{(\theta_C - \theta_D + \theta_A - \theta_B)}{(\theta_C - \theta_B)} = 1 - \frac{\theta_D - \theta_A}{\theta_C - \theta_B}$$

Sfruttiamo ora la proprietà delle adiabetiche che mette in relazione temperatura e volume

$$\begin{aligned} \begin{cases} \theta_C V_1^{\gamma-1} = \theta_D V_2^{\gamma-1} \\ \theta_B V_1^{\gamma-1} = \theta_A V_2^{\gamma-1} \end{cases} \\ \Rightarrow \frac{\theta_C}{\theta_B} = \frac{\theta_D}{\theta_A} \quad \frac{\theta_D}{\theta_C} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} \\ \eta = 1 - \frac{\theta_D}{\theta_C} \left(\frac{1 - \frac{\theta_A}{\theta_D}}{1 - \frac{\theta_B}{\theta_C}} \right) = 1 - \frac{\theta_D}{\theta_C} = 1 - \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} \end{aligned}$$

12.2.3 Ciclo Diesel

Il ciclo Diesel è un ciclo termodinamico per motori a combustione interna dove, a differenza del ciclo Otto, l'accensione della miscela non avviene attraverso una candela bensì per effetto dell'alta temperatura conseguente alla fase di compressione. Esso comprende 4 fasi o trasformazioni. L'idea di tale macchina termica fu di Rudolf Diesel che sviluppò successivamente il motore Diesel. È caratterizzato da due adiabetiche chiuse da un'isobara e un'isocora, come in figura

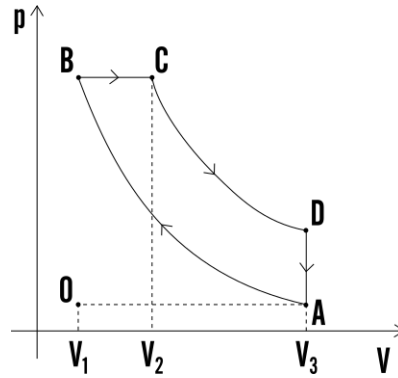


Figura 48: Grafico del ciclo Diesel. CD e AB sono due adiabatiche, DA è un'isocora e BC un'isobara

Vogliamo ricavare il rendimento. L'unica trasformazione in cui si assorbe calore è l'isobara, l'unica in cui si cede è l'isocora

$$\eta = \frac{L}{Q_{abs}} = \frac{Q_{abs} + Q_{ced}}{Q_{abs}} = 1 + \frac{Q_{ced}}{Q_{abs}} = 1 + \frac{c_v(\theta_A - \theta_D)}{c_p(\theta_C - \theta_B)} =$$

$$1 + \frac{1}{\gamma} \frac{(\theta_A - \theta_D)}{(\theta_C - \theta_B)} = 1 - \frac{(\theta_D - \theta_A)}{\gamma(\theta_C - \theta_B)}$$

12.3 Enunciato di Clausius

Definition 22 (Macchina frigorifera). Viene detta macchina frigorifera una macchina che fa lavoro per trasferire calore da corpi più freddi a corpi più caldi.

Definition 23 (Enunciato del secondo principio secondo Clausius). É impossibile ottenere una trasformazione che come unico risultato abbia quello di trasferire calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.

Vista la definizione di macchina frigorifera, si deduce che questo principio vieta l'esistenza una macchina frigorifera che porti calore da un corpo freddo ad uno caldo senza fare lavoro.

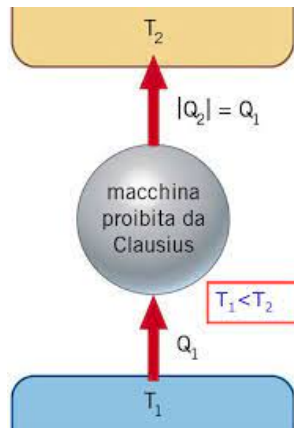


Figura 49: Schema della macchina frigorifera proibita dall'enunciato di Clausius.

Possiamo definire, analogamente al rendimento per una macchina termica, il coefficiente di prestazione per una macchina frigorifera

Definition 24 (coefficiente di prestazione). Definiamo il coefficiente di prestazione di una macchina frigorifera come

$$\omega \equiv \frac{Q_2}{|L|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - |Q_2|}$$

Dimostriamo ora che l'enunciato di Kelvin-Planck (KP) e quello di Clausius (C) sono equivalenti.

Dimostrazione. Preliminarmente, svolgiamo alcune considerazioni logiche.

$$\begin{aligned} \text{KP} &\Leftrightarrow \text{C} \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{KP} \Rightarrow \text{C} \\ \text{C} \Rightarrow \text{KP} \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} \neg(\text{KP}) \Rightarrow \neg(\text{C}) \\ \neg(\text{C}) \Rightarrow \neg(\text{KP}) \end{array} \right. \end{aligned}$$

Dunque basta dimostrare che la negazione di uno implica la negazione dell'altro per dimostrare l'equivalenza dei due enunciati. Si noti che negare uno dei due enunciati equivale ad ammettere l'esistenza di una macchina che contravvenga all'enunciato.

$$1. \neg(\text{KP}) \Rightarrow \neg(\text{C})$$

Neghiamo KP costruendo una macchina termica che lo neghi ed uniamola ad una macchina frigorifera che rispetti C, otteniamo una macchina come in figura

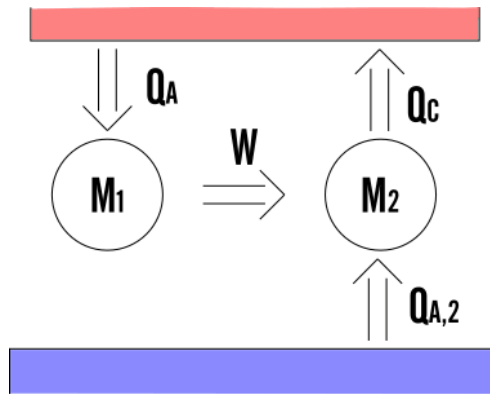


Figura 50: Schema dell'unione di una macchina che contravviene l'enunciato KP (perché non scambia calore con il secondo serbatoio) a sinistra con una che rispetta l'enunciato C a destra (perché per funzionare assorbe il calore proveniente dalla prima macchina). La seconda macchina è costruita in modo che $Q_C = Q_A + Q_{A,2}$

Questa macchina nella sua totalità è equivalente ad una macchina $M_1 + M_2$ che assorbe calore $Q_{A,2}$ e ne cede $-Q_A + Q_C$, dove $Q_C = Q_A + Q_{A,2}$ dunque in totale cede $Q_{A,2}$. Il lavoro prodotto dalla prima macchina è lo stesso assorbito dalla seconda con segno invertito dunque il lavoro totale prodotto/assorbito è nullo. Abbiamo così ottenuto una macchina che come unico effetto ha quello di assorbire calore da una sorgente più fredda e portarlo ad una più calda, che equivale ad una macchina che nega l'enunciato di Clausius.

$$2. \neg(\text{C}) \Rightarrow \neg(\text{KP})$$

Costruiamo una macchina che nega l'enunciato di Clausius, ovvero che porta calore da una sorgente fredda ad una calda senza fare lavoro, e la uniamo ad una macchina che rispetta l'enunciato di KP come in figura.

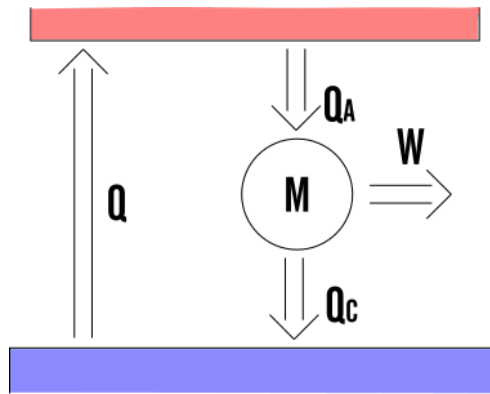


Figura 51: Schema dell'unione di una macchina che nega l'enunciato di C con una che rispetta quello di KP. Si noti che la seconda macchina è stata costruita in modo da assorbire la stessa quantità di calore che la prima trasferisce (in figura $Q = Q_A$)

Visto che la seconda macchina espelle calore e lavoro, per la conservazione dell'energia $Q_C < Q_A = Q$. Unire queste due macchine equivale ad avere una macchina che assorbe $Q - Q_C = Q' > 0$ ed espelle $Q - Q_A = 0$ producendo lavoro W . Questa macchina prende calore da una sola sorgente e produce lavoro, contraddice dunque l'enunciato di KP.

□

12.4 Ciclo di Carnot

Dopo aver visto vari tipi di cicli termodinamici con rendimenti diversi è naturale chiedersi quale sia il ciclo con il massimo rendimento e quanto questo valga, stante il fatto che, per il secondo principio, è impossibile costruire una macchina con rendimento pari ad 1. Lo scienziato francese Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796 – 1832) si pose gli stessi quesiti pervenendo ad una soluzione ideando un ciclo detto appunto detto "di Carnot". Prima di illustrare il funzionamento di un ciclo siffatto è utile riportare il significato di trasformazione e ciclo reversibile.

Definition 25 (Trasformazione reversibile). Una trasformazione termodinamica è detta reversibile se è possibile operare una trasformazione dello stesso tipo ma in verso contrario tale che lo stato del sistema e dell'ambiente tornino identici allo stato iniziale.

Un ciclo reversibile è un ciclo formato unicamente da trasformazioni reversibili.

Le condizioni di reversibilità sono la quasistaticità della trasformazione e l'assenza di forze dissipative (come l'attrito). Infatti, se il processo avviene quasistaticamente il sistema passa per stati d'equilibrio termodinamico che possono essere percorsi ugualmente nei due versi. Dunque, se nel passare per questi stati non si perde energia a causa di forze dissipative, alla fine di questi infiniti step di equilibrio sarà possibile tornare allo stato iniziale (anche il calore prelevato e rilasciato ai serbatoi fra cui opera la macchina deve essere scambiato in modo quasistatico). In natura non si osservano mai trasformazioni reversibili poiché è un fatto d'esperienza che è impossibile eliminare del tutto gli attriti. Gli esempi di cicli termodinamici visti in precedenza sono tutti irreversibili. Vediamo ora un esempio di ciclo reversibile.

Definition 26 (Ciclo di Carnot). Il ciclo formato da due isoterme quasistatiche reversibili, chiuse da due adiabatiche quasistatiche reversibili, come in figura, è detto **ciclo di Carnot**.

Ogni sostanza ha un ciclo di Carnot diverso poiché la forma delle adiabatiche e delle isoterme dipendono dalle caratteristiche chimiche dei materiali.

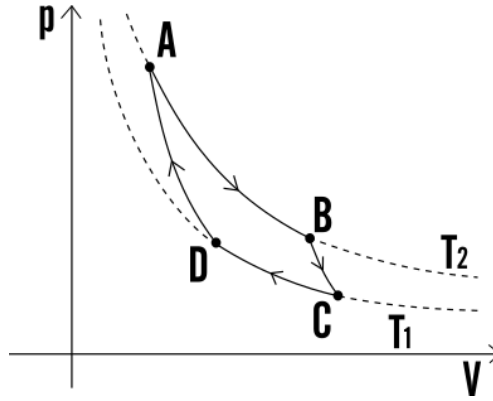


Figura 52: Schema del ciclo di Carnot, le trasformazioni AB e CD sono due isoterme, BC e DA sono adiabatiche.

Il seguente teorema risponde alla domanda iniziale: qual è il ciclo con rendimento maggiore, a parità di serbatoi termici con i quali si opera?

Theorem 2 (Teorema di Carnot). *Il rendimento di una macchina termica M che opera tra o con due serbatoi termici (bitermica) è sempre minore o uguale al rendimento della macchina reversibile corrispondente.*

$$\eta \leq \eta_r$$

Dimostrazione. Per dimostrare questo teorema consideriamo una macchina termica M qualsiasi che assorbe Q da una sorgente calda a θ_1 producendo un lavoro L_m ed emette calore $Q - L_m$ ad un serbatoio a temperatura θ_2 . Consideriamo inoltre una macchina reversibile R che assorbe Q dalla stessa sorgente calda a θ_1 producendo un lavoro L_r ed emette calore $Q - L_r$ ad un serbatoio a temperatura θ_2 . Vista l'invertibilità di R, possiamo trasformarla in una macchina frigorifera semplicemente cambiando i segni dei calori emessi/assorbiti e del lavoro emesso/assorbito. Otteniamo così una macchina \bar{R} che possiamo unire alla macchina M, il calore scambiato con il serbatoio a θ_1 è $Q - Q = 0$ mentre con quello a θ_2 scambia $Q - L_m - (Q - L_r) = L_r - L_m$ e assorbe/produrre lavoro pari a $L_m - L_r$. Non sapendo quale sia maggiore tra L_r ed L_m non sappiamo in che direzione fluisca il calore e se il lavoro venga prodotto o assorbito; sappiamo tuttavia, per il secondo principio secondo Kelvin Planck che non può esistere una macchina che trasformi tutto il calore prelevato da un'unica sorgente in lavoro (impedisce dunque un verso) ne deduciamo che sarà il lavoro ad essere trasformato in calore, allora

$$L_m - L_r \leq 0 \Rightarrow L_m \leq L_r$$

Abbiamo così dimostrato che, a parità di temperature dei serbatoi tra o con cui opera una macchina generica ed una reversibile, il lavoro di quest'ultima sarà sempre maggiore. Dividendo per Q ambo i membri e ricordando la definizione di rendimento

$$\frac{L_m}{Q} \leq \frac{L_r}{Q} \Rightarrow \eta_m \leq \eta_r$$

Dove la condizione di uguaglianza si verifica solo se anche η_m è una macchina reversibile. \square

Corollary 1 (Tutte le macchine reversibili bitermiche hanno lo stesso rendimento).

Dimostrazione. Come dimostrato dal teorema di Carnot, il rendimento della macchina reversibile bitermica è il maggiore ottenibile da una macchina bitermica. Date due macchine bitermiche reversibili R_1 e R_2 , considerando prima R_1 macchina termica qualsiasi e R_2 macchina reversibile abbiamo

$$\eta_{r1} \leq \eta_{r2}$$

Se contrariamente consideriamo R1 macchina reversibile e R2 macchina generica, otteniamo

$$\eta_{r1} \geq \eta_{r2}$$

Mettendo a sistema le due precedenti relazioni si ottiene

$$\eta_{r1} = \eta_{r2}$$

Da cui si ricava che due macchine reversibili qualsiasi hanno lo stesso rendimento. \square

A causa di questo corollario il rendimento di qualsiasi macchina reversibile bitermica sarà uguale a quello di Carnot. Inoltre, notiamo che indipendentemente dal materiale che viene usato in una macchina di Carnot, questa avrà sempre lo stesso rendimento che dipende unicamente da θ_1 e θ_2 . Calcoliamolo:

$$\eta_c = f(\theta_1, \theta_2)$$

Vogliamo ricavare f , visto che questa è indipendente dal tipo di materiale usato, adottiamo un gas perfetto per semplicità.

$$\eta_c = \frac{L}{Q} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Calcoliamo Q_1 e Q_2 . Q_1 è il calore assorbito nella trasformazione AB, come in figura. Visto che è una trasformazione isoterma si ha $\Delta U = 0 \Rightarrow L_{AB} = Q_1$. Sappiamo calcolare il lavoro di un gas perfetto in un'isoterma, per semplicità consideriamo solamente una mole. Analogamente ad AB procediamo con CD

$$Q_1 = L_{AB} = R\theta_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_2 = L_{CD} = R\theta_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

Nelle adiabatiche invece $Q = 0$. Dalle precedenti si ricava

$$\eta_c = 1 + \frac{\theta_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{\theta_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}$$

Visto che gli stati B-C e A-D sono legati da trasformazioni adiabatiche, possiamo sfruttare le relazione

$$\begin{cases} \theta_1 V_B^{\gamma-1} = \theta_2 V_C^{\gamma-1} \\ \theta_1 V_A^{\gamma-1} = \theta_2 V_D^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \Rightarrow \eta_c = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad (23)$$

che è il **rendimento di una macchina di Carnot** e dove il meno è stato aggiunto poiché per convenzione il calore ceduto è negativo mentre la temperatura in Kelvin è sempre positiva.

Visto che tutte le macchine reversibili hanno lo stesso rendimento, quest'ultima relazione vale per tutte le macchine reversibili bitermiche.

Possiamo anche ricavare il coefficiente di prestazione ω di una macchina frigorifera di Carnot (valido sempre per tutte le macchine frigorifere reversibili).

$$\omega = \frac{Q_2}{|L|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{\theta_2}{\theta_1 - \theta_2}$$

12.5 Ridefinizione della temperatura con il ciclo di Carnot

Come visto in precedenza, il simbolo θ indica la temperatura definita mediante il termometro a gas perfetto: un corpo ha una temperatura θ se la grandezza indicata dal termometro a gas perfetto posto in equilibrio termico con tale corpo è di θ . Questa definizione ha il limite di appellarsi ad un gas che, a temperature troppo basse, inevitabilmente fonde (la minima temperatura di fusione è 0.5K per l'H³). Per temperature minori a 0.5 K non possiamo definire la temperatura.

Eliminiamo dunque la definizione della temperatura mediante i gas perfetti e torniamo al punto di partenza in cui avevamo grandezze "t", prive di scala termometrica. Vogliamo sfruttare la relazione

$$\eta_c = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(t_1, t_2) \Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(t_1, t_2)$$

per ridefinire la temperatura. Consideriamo due macchine di Carnot C_1 e C_2 operanti una tra t_0 e t_1 e l'altra tra t_0 e t_2 . La prima assorbe calore Q_1 dal serbatoio a t_1 , produce lavoro L_1 e restituisce calore Q_0 al serbatoio t_0 , analogamente la seconda preleva Q_2 da t_2 , produce L_2 e cede Q_0 a t_0 . Sappiamo che

$$\begin{aligned} \frac{|Q_1|}{|Q_0|} &= f(t_1, t_0) & \frac{|Q_2|}{|Q_0|} &= f(t_2, t_0) \\ \Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} &= \frac{f(t_1, t_0)}{f(t_2, t_0)} \end{aligned}$$

Ora, posso invertire C_1 invertendo i segni e trasformandola in una macchina frigorifera di Carnot $\overline{C_1}$. Avremo dunque che $\overline{C_1}$ assorbe Q_0 da t_0 , assorbe lavoro L_1 e cede calore Q_1 a t_1 . Unendo le due macchine otterremo una macchina ($\overline{C_1} + C_2$) che sarà indipendente dal serbatoio a t_0 poiché scambia calore $Q_0 - Q_0 = 0$ e che assorbe calore Q_2 da t_2 e ne cede Q_1 a t_1 . Possiamo quindi scrivere

$$\begin{aligned} \frac{|Q_1|}{|Q_2|} &= f(t_1, t_2) \\ \Rightarrow f(t_1, t_2) &= \frac{f(t_2, t_0)}{f(t_1, t_0)} \end{aligned}$$

Dove nell'ultimo passaggio abbiamo uguagliato con quanto ottenuto appena sopra. data questa uguaglianza è necessario che t_0 sia fattorizzabile da f per poterlo semplificare dunque

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(t_1, t_2) = \frac{f(t_2, t_0)}{f(t_1, t_0)} = \frac{T(t_2)\Psi(t_0)}{T(t_1)\Psi(t_0)} = \frac{T(t_2)}{T(t_1)} \quad (24)$$

Possiamo ridefinire la temperatura come la funzione T :

$$T \equiv T(t)$$

Da questa uguaglianza segue che

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ma ricordando la (23) ne segue l'uguaglianza delle due definizioni.

Possiamo ora fissare la temperatura $T(t_1) \equiv T_3$ come la temperatura del punto triplo dell'acqua e il calore $Q_1 \equiv Q_3$ come il calore scambiato fra il corpo a temperatura del punto triplo con la macchina di Carnot dove invece $Q_2 \equiv Q$ è il calore scambiato tra la macchina di Carnot ed il corpo a temperatura incognita $T(t_2) \equiv T_x$.

$$T_x = T_3 \frac{|Q|}{|Q_3|}$$

Ecco ottenuta una definizione del calore dipendente solamente dai calori scambiati da due corpi con la macchina di Carnot, e quindi indipendenti dal materiale usato per la misurazione. Abbiamo risolto il problema della definizione di temperature inferiori a 0.5K.

Da un punto di vista formale si ottiene che lo zero assoluto è ottenibile solo se $Q = 0$, che equivale ad assumere l'esistenza di una macchina di Carnot che opera tra i serbatoi a temperatura T_3 e $T_0 = 0\text{K}$ non scambiando calore con il serbatoio freddo, questo argomento sarà approfondito nella sezione [15](#).

13 ENTROPIA

13.1 La disuguaglianza di Clausius

Confrontiamo il rendimento di una macchina termica generica ed una di Carnot, ricordando il teorema di Carnot:

$$\begin{aligned}\eta &= 1 + \frac{Q_2}{Q_1} & \eta_c &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ 1 + \frac{Q_2}{Q_1} &\leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} &\leq 0\end{aligned}$$

Dove l'uguaglianza si avvera se entrambe le macchine sono reversibili.

Se al posto di avere due termostati ne avessimo n da cui la macchina (ora politermica) scambia calore, come si modificherebbe questa disuguaglianza? Vogliamo dimostrare che:

Prop 1. Detti Q_i i calori scambiati dalla macchina M_g da serbatoi a temperatura T_i , vale

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

dove l'uguaglianza si avvera solo se tutte le macchine sono di Carnot.

Dimostrazione. Per dimostrarlo, consideriamo una macchina politermica generica M_g che scambia calore con n termostati. Consideriamo inoltre n macchine di Carnot che operano fra T_0 e T_i (una delle sorgenti da cui M_g assorbe calore). Ogni macchina di Carnot C_i è tale da scambiare calore con T_i uguale a quello scambiato da M_g con T_i .

Comprendendo la difficoltà di questa rappresentazione, di seguito è riportato uno schema.

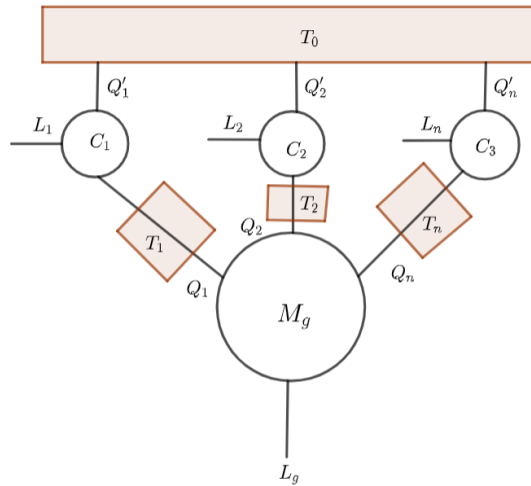


Figura 53: Schema della macchina politermica M_g in esame.

Sommando tutte le macchine in gioco otteniamo una macchina singola ($M_g + \sum_{i=1}^n C_i$) che opera con un unico serbatoio termico, T_0 e che produce/assorbe lavoro; si tratta di determinare il verso del lavoro e dello scambio di calore. Per il secondo principio secondo KP una macchina che assorbe calore da un unico serbatoio producendo lavoro non può esistere dunque il verso obbligato è quello in cui la

macchina trasforma il lavoro in calore che emette al serbatoio T_0 . Ne risulta che il calore scambiato con il serbatoio ha segno negativo dunque

$$\sum_i Q'_i \leq 0$$

Per ogni macchina di Carnot che forma la macchina politermica, ricordando la (24), vale

$$Q'_i = T_0 \frac{Q_i}{T_i}$$

Dunque sommando tutti gli n calori scambiati dalle macchine di Carnot si ottiene

$$\begin{aligned} \sum_i Q'_i &= \sum_i \frac{T_0 Q_i}{T_i} \leq 0 \\ \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} &\leq 0 \end{aligned}$$

Essendo tutte le macchine prese in esame reversibili, se le invertiamo tutte cambiano tutti i segni di Q_i quindi potremo scrivere

$$\begin{aligned} \sum_i -\frac{Q_i}{T_i} &\leq 0 \\ \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} &\geq 0 \end{aligned}$$

Visto che devono valere contemporaneamente i simboli \leq e \geq ne segue che se tutte le macchine sono reversibili si ha

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

se invece almeno una è reversibile vale la disuguaglianza. \square

Per un numero infinito di macchine di Carnot (e quindi di termostati con cui lavora la macchina politermica) è possibile passare al continuo sostituendo la sommatoria all'integrale. Visto che il grafico di una macchina, in un piano di Clapeyron è una linea chiusa avremo un integrale su un percorso chiuso, ovvero una circuitazione, possiamo dunque scrivere

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Dove l'uguaglianza vale se tutti i cicli sono reversibili. Quest'ultima è detta **disuguaglianza di Clausius**.

13.2 Completamento del teorema di Carnot

Il teorema di Carnot per come abbiamo visto si limita a fornire informazioni su una macchina reversibile che opera tra o con due serbatoi. Vogliamo ora estendere il teorema a macchine reversibili che lavorano con infiniti serbatoi e dimostrare che comunque il rendimento è minore di quello di una macchina di Carnot che lavora fra o con le stesse temperature minima e massima.

Dimostrazione. Consideriamo una trasformazione ciclica continua qualsiasi che lavora fra due isoterme T_1 e T_2 e approssimiamola con un numero discreto di cicli di Carnot come in figura, l'approssimazione è fatta in modo che il calore scambiato sia lo stesso di quello nel tratto di ciclo continuo corrispondente

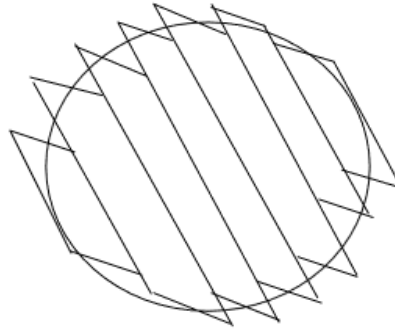


Figura 54: Schema dell'approssimazione di un ciclo continuo mediante un numero discreto di cicli di Carnot (due adiabatiche e due isoterme).

Detto Q_i il calore scambiato nell' i -esimo ciclo di Carnot abbiamo, per la relazione ricavata in precedenza

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Possiamo dividere il calore scambiato nel ciclo in una componente positiva (AB) in cui viene ricevuto ed una negativa (BA) in cui viene ceduto; possiamo dunque scrivere

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{|\delta Q_r|}{T} - \int_B^A \frac{|\delta Q_c|}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{|\delta Q_r|}{T} = \int_B^A \frac{|\delta Q_c|}{T}$$

Visto che per ipotesi T_1 e T_2 sono le temperature estreme, $T_2 < T < T_1 \Rightarrow \frac{1}{T_2} > \frac{1}{T} > \frac{1}{T_1}$.

$$\int_A^B \frac{|\delta Q_r|}{T_1} < \int_A^B \frac{|\delta Q_r|}{T} = \int_B^A \frac{|\delta Q_c|}{T} < \int_B^A \frac{|\delta Q_c|}{T_2}$$

$$\frac{1}{T_1} \int_A^B |\delta Q_r| < \frac{1}{T_2} \int_B^A |\delta Q_c|$$

$$\frac{T_2}{T_1} < \frac{|Q_c|}{|Q_r|}$$

$$\Rightarrow 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_c > \eta_m = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_r|}$$

ciò dimostra il teorema di Carnot per macchine che lavorano tra infiniti serbatoi di calore. \square

13.3 L'entropia

Torniamo a considerare un ciclo continuo reversibile che va dallo stato A a quello B e vice versa. Distinguiamo il tratto reversibile da A a B, R_1 e quello da B ad A, R_2 . Questi percorsi sono del tutto generici, come lo sono gli estremi A e B.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} = 0$$

Essendo trasformazioni reversibili possiamo invertire R_2 semplicemente cambiando il segno

$$\begin{aligned} \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} - \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} &= 0 \\ \Rightarrow \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} &= \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} \end{aligned}$$

Vista l'arbitrarietà dei percorsi e degli stati iniziali e finali, se ne deduce che, qualunque essi siano, la grandezza $\frac{\delta Q}{T}$ dipende unicamente dagli stati iniziali e finali della trasformazione. Possiamo quindi definire una nuova variabile di stato: l'**entropia**.

Definition 27 (Entropia). Definiamo l'entropia di uno stato come

$$S(A) = \left(\int_0^A \frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

dove è arbitrario scegliere il punto in cui $S(0) = 0$ poiché l'entropia definita a meno di una costante (risultante dall'integrazione).

Essendo una variabile di stato è possibile calcolarla in percorsi irreversibili considerando una trasformazione reversibile che operi fra gli stessi stati iniziale e finale. Questo procedimento è del tutto analogo al calcolo dell'energia interna o dell'energia potenziale gravitazionale (anch'esse variabili di stato), in questi casi sappiamo che il punto in cui la variabile è nulla è arbitrario, è possibile far così anche con l'entropia ma ciò non è rilevante perché solitamente di parla di variazione di entropia e la costante si elimina.

$$\Delta S_{AB} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

dove la trasformazione che va da A a B è reversibile.

Infine, dalla definizione di variazione d'entropia è possibile ricavarne il differenziale esatto

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

ricordando che δQ_r è la quantità infinitesima di calore scambiata in una trasformazione infinitesimale reversibile.

13.4 L'entropia dell'universo aumenta

Consideriamo il caso di un ciclo irreversibile, formato da un tratto AB irreversibile ed uno BA reversibile. Abbiamo, per la disuguaglianza di Clausius

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q}{dT} &= \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_R = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I - \Delta S_{AB} < 0 \\ \Delta S_{AB} &> \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I \end{aligned}$$

Tenendo conto anche del caso reversibile si ha

$$\Delta S_{AB} \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Quest'ultimo è detto **integrale di Clausius**, da non confondere con l'omonima disuguaglianza (da cui peraltro discende).

Notiamo che in una trasformazione adiabatica reversibile non si hanno scambi di calore quindi la variazione d'entropia è nulla

$$\Delta S_U = \Delta S_A + \Delta S_S = 0$$

Dove A indica l'ambiente, S il sistema ed U l'universo.

Se la trasformazione adiabatica avvenisse in modo irreversibile la variazione di entropia sarebbe maggiore di zero (ciò ci suggerisce che l'entropia non dipenda unicamente da scambi di calore)

$$\Delta S_U = \Delta S_A + \Delta S_S > 0$$

Visto che quella delle trasformazioni perfettamente reversibili è un'idealizzazione, l'entropia di qualsiasi trasformazione reale aumenta sempre. Nonostante l'entropia del sistema o dell'ambiente possano essere singolarmente minori di zero, la loro somma deve sempre essere positiva. Ne segue che se un sistema raggiunge il suo massimo possibile di entropia, questo non si trasformerà più in quanto questo comporterebbe un'ulteriore aumento d'entropia.

Lo stato più stabile per un sistema è quello ad entropia massima, a cui tutti i sistemi tendono spontaneamente.

13.5 Irreversibilità ed entropia

Basandoci sul fatto appena ricavato che l'entropia dell'universo deve aumentare, proviamo che i tre casi già visti in precedenza di esempi di trasformazioni termodinamiche irreversibili non possono avvenire in senso opposto (altrimenti l'entropia dell'universo diminuirebbe).

Espansione libera

Riprendiamo il caso della scatola isolata divisa in due setti uguali inizialmente chiusi con un gas perfetto in un setto ed il vuoto nell'altro (stato A), dove la trasformazione termodinamica consiste nell'aprire il setto e lasciare il gas espandersi liberamente (stato B). Vogliamo dimostrare che la variazione di entropia è positiva. Per calcolarla sfrutto la definizione e scelgo una qualsiasi trasformazione reversibile che porti dallo stato A a quello B; l'espansione isoterma quasistatica reversibile (mettendo a contatto il sistema con un termostato) è il caso più semplice.

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_R = \int_A^B \frac{1}{T} \frac{nRT}{V} dV = nR \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = \\ &= nR \ln \left(\frac{V_b}{V_a} \right) = nR \ln(2) > 0\end{aligned}$$

Se fosse avvenuta al contrario sarebbe stato

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{1}{2}\right) < 0$$

e quindi impossibile

Sistema rampa e blocco

La trasformazione in cui il blocco scende dalla rampa con attrito è irreversibile quindi dobbiamo trovare una trasformazione reversibile che porti dallo stato A a quello B. Scegliamo quella in cui il blocchetto viene spostato in modo quasistatico dalla posizione in A a quella in B e poi viene riscaldato quasistaticamente iniettandovi calore in modo estremamente lento. Essendo la trasformazione reversibile l'entropia dell'universo deve essere nulla ma l'entropia del sistema deve aumentare. Visto che il calore viene iniettato dall'ambiente verso il sistema, la variazione di calore del sistema sarà positiva e così l'entropia.

Passaggio di calore

Consideriamo due corpi che allo stato A sono a temperatura T_1, T_2 tali che $T_2 < T_1$ con rispettive capacità termiche C_1 e C_2 . Una volta messi a contatto la temperatura all'equilibrio (stato B) sarà

$$T_e = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

La variazione di entropia dell'universo equivale alla variazione di entropia dei due corpi sommata

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_e} \frac{C_1 dT}{T} = C_1 \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right) \\ \Rightarrow \Delta S_U &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right) + C_2 \ln \left(\frac{T_e}{T_2} \right)\end{aligned}$$

Vogliamo dimostrare che quest'ultima quantità sia maggiore di zero. Analizziamo due casi particolari in cui la dimostrazione è particolarmente semplice

- $C_1 = C_2$

$$\begin{aligned}\Delta S_U &= C \left(\ln \left(\frac{T_e^2}{T_1 T_2} \right) \right) = C \left(\ln \left(\frac{\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right)^2}{T_1 T_2} \right) \right) = \\ &= C \left(\ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right) \right) = C \ln \left[1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right] > 0\end{aligned}$$

- $C_1 \gg C_2$

Definiamo $r \equiv \frac{C_2}{C_1} \gg 1$ e $R \equiv \frac{T_2}{T_1}$

$$\begin{aligned}T_e &= \frac{T_1 + r T_2}{1 + r} = \frac{1 + r R}{1 + r} T_1 \\ \Delta S_1 &= C_1 \ln \left(\frac{T_e}{T_1} \right) = C_1 \ln \left(\frac{1 + r R}{1 + r} \right) \\ &\simeq c_1 (R - 1) r = c_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) \frac{C_2}{C_1} = \frac{C_2 (\Delta T)}{T_1} = - \frac{|C_2 \Delta T|}{T_1} = - \frac{|Q|}{T_1}\end{aligned}$$

Dove è stato sviluppato il logaritmo naturale di $\ln(1 + rR) - \ln(1 + r)$; infine sono stati sostituiti i valori definiti all'inizio con qualche sviluppo. Il valore assoluto è stato aggiunto perché per ipotesi $T_2 < T_1$.

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= C_2 \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \\ \Delta S_U &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_2 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) + C_2 \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)\end{aligned}$$

Dove T_1 è la temperatura finale per il secondo corpo visto che il primo è un termostato. Ancora non è evidente che questa quantità sia maggiore di zero ma cambiando variabile $x \equiv \frac{T_2}{T_1}$ otteniamo

$$\Delta S_U = C_2 (x - 1) + C_2 \ln(x^{-1}) = C_2 [x - 1 - \ln(x)]$$

Considerando $f(x) = x - 1 - \ln(x)$ ed effettuandone uno studio del segno notiamo che per $x = 1$ ($T_1 = T_2$) la variazione d'entropia è nulla; sia per $x < 1$ che per $x > 1$ si ha invece che la funzione è positiva.

Corpi separati da un conduttore piano

Si consideri un caso analogo a quello visto nella sezione (11.1) in cui due corpi a temperatura T_1 e T_2 tali che $T_1 > T_2$ siano connessi da un conduttore piano mediante il quale scambiano calore. Analizziamo le variazioni di entropia dei tre oggetti che formano il nostro sistema. Il conduttore, nonostante al suo interno fluisca calore, ha uno stato costante nel tempo e, essendo l'entropia una funzione di stato, questa è nulla se lo stato non cambia. La variazione di entropia dell'universo sarà data solamente da quella dei due corpi

$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

Il fatto che sia maggiore di zero deriva dall'ipotesi che $T_1 > T_2$.

13.6 Completare la disuguaglianza di Clausius

La disuguaglianza di Clausius si limita ad esprimere una disuguaglianza, se volessimo trasformarla in un'uguaglianza, dovremmo sottrarre qualcosa, vogliamo trovare questi termini.

Cominciamo osservando che la quantità di calore assorbita da un sistema deve corrispondere ad una stessa quantità persa dall'ambiente, dunque

$$\delta Q_s = -\delta Q_a$$

Si noti ora che il sistema può perdere calore nell'ambiente ma non avrebbe senso dire che l'ambiente perde calore nel sistema. Ne segue che la variazione di entropia dell'ambiente è sempre uguale a $\frac{\delta Q_a}{T}$ mentre non è detto che la variazione d'entropia del sistema sia uguale a $\frac{\delta Q_s}{T}$.

$$\begin{aligned} dS_s + dS_a &= dS_u \\ dS_s + \frac{\delta Q_a}{T} &= dS_u \\ dS_s - \frac{\delta Q_s}{T} &= dS_u \\ \int \frac{\delta Q_s}{T} &= \Delta S_s - \Delta S_u \end{aligned}$$

quest'ultima è la **versione completa dell' integrale di Clausius**. Per un ciclo la variazione di entropia del sistema è nulla quindi

$$\oint \frac{\delta Q_s}{T} = -\Delta S_u$$

Questa è la versione completa della **disuguaglianza di Clausius**.

13.7 Traccia di una trasformazione

Definition 28 (traccia di una trasformazione). Si dice traccia di una trasformazione termodinamica la variazione d'entropia che essa opera sull'universo.

In un ciclo termodinamico lo stato iniziale e finale è lo stesso quindi talvolta può essere difficile sapere se il ciclo è avvenuto o meno. Per verificare che la trasformazione sia avvenuta o meno, è sufficiente sapere se è avvenuta una variazione di entropia: la trasformazione ha lasciato "traccia" di sé.

Per calcolare la traccia è utile far uso di tabelle come la seguente, che prende in esame un ciclo formato da un tratto reversibile AB ed uno irreversibile BA.

Visto che la trasformazione AB è reversibile la variazione di entropia dell'universo

ΔS	Sis	Amb	Univ
$A \rightarrow B$	-a	a	o
$B \rightarrow A$	a	b	a+b
Ciclo	o	a+b	a+b

dev'essere nulla quindi la variazione d'entropia interna è uguale ed in segno opposto a quella esterna. Nella trasformazione BA, essendo irreversibile, fa aumentare l'entropia dell'universo. Infine, essendo un ciclo, la variazione di entropia interna è nulla (si torna allo stato iniziale) ma la variazione di entropia dell'ambiente, e quindi dell'universo, è sempre diversa da zero.

Exercise 21 (traccia di un gas perfetto in espansione libera). *Studiamo la traccia dell'espansione libera di un gas perfetto, adottando il solito modello della scatola visto più volte, che nella trasformazione irreversibile AB si espande liberamente e in quella reversibile BA torna allo stato iniziale. La trasformazione BA è ottenuta con una compressione isoterma quasistatica.*

ΔS	Sis	Amb	Univ
$A \rightarrow B$	$nR \ln(2)$	o	$nR \ln(2)$
$B \rightarrow A$	$-nR \ln(2)$	$nR \ln(2)$	o
Ciclo	o	$nR \ln(2)$	$nR \ln(2)$

Nella trasformazione BA la variazione di entropia del sistema è data da

$$\delta Q = 0 + L = p dV = nRT \frac{dV}{V}$$

$$\int_B^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_B}^{V_A} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_A}{V_B} \right) = -nR \ln(2)$$

Dove dU è nullo visto che la temperatura è costante. Visto che la trasformazione BA è reversibile per ipotesi, la variazione d'entropia che opererà sull'universo è nulla quindi la variazione di entropia dell'ambiente deve essere $nR \ln(2)$.

Visto che la variazione di entropia del sistema, essendo la trasformazione totale un ciclo deve essere nulla quindi la variazione di entropia del sistema dev'essere $nR \ln(2)$. Lo scambio di calore con l'ambiente è nullo perché il sistema è isolato quindi la variazione di entropia dell'ambiente è nulla. Ne segue che la variazione d'entropia dell'universo a causa del ciclo è $nR \ln(2)$.

13.8 Gas perfetti e variazione di entropia

L'entropia è una funzione di stato al pari di pressione volume e temperatura. Visto che i sistemi termodinamici macroscopici che prendiamo in considerazione hanno due gradi di libertà (con sole due variabili di stato è possibile definire lo stato di un sistema) ne segue che tutte le altre possono essere espresse in funzione di due sole

variabili. Questo vale anche per l'entropia: vogliamo conoscere le funzioni che la legano alle altre variabili di stato.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \\ \Delta S(T, V) &= \int nc_v \frac{dT}{T} + \int nR \frac{dV}{V} = nc_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \\ &= nc_v \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + \frac{R}{c_v} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right] = \\ &= nc_v \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right] = \\ &= nc_v \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + \ln \left(\left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} \right) \right] = \\ &= nc_v \ln \left(\frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right) \end{aligned}$$

Notiamo che in una trasformazione adiabatica reversibile $TV^{\gamma-1}$ è costante quindi l'argomento del logaritmo sarebbe 1: la variazione di entropia si annulla. Questo non ci stupisce infatti in quanto adiabatica non scambia calore con l'ambiente quindi la variazione di entropia deve essere nulla, essendo reversibile anche la variazione di entropia interna al sistema deve essere nulla. Sfruttando la legge di stato dei gas perfetti è possibile pervenire alle altre funzioni che legano l'entropia con le variabili di stato, l'argomento del logaritmo ricalca sempre le proprietà delle adiabatiche.

$$\begin{aligned} \Delta S(p, V) &= nc_v \ln \left(\frac{p_f V_f^\gamma}{p_i V_i^\gamma} \right) \\ \Delta S(T, p) &= nc_p \ln \left(\frac{T_f p_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_i p_i^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \right) \end{aligned}$$

Exercise 22 (Traccia di un gas perfetto). Una mole di gas perfetto monoatomico compie il ciclo ABCDA dove: AB è un'isoterma reversibile a temperatura $T_1 = 800K$, BC è adiabatica dove si raggiunge una temperatura $T_2 = 200K$ e in cui la variazione di entropia è $\Delta S_{BC} = R \ln(2)$, CD è una compressione isoterma reversibile tale che $V_D = \frac{1}{10} V_C$ e DA- è una compressione adiabatica. Le due isoterme sono quasistatiche mentre le due adiabatiche no: conosciamo dunque gli stati finali ed iniziali ma non quelli intermedi. Infine sappiamo che $V_A = 1l$, $V_B = 2V_A = 2l$.

1. $\frac{V_C}{V_B} = ?$

Conoscendo la variazione di entropia in BC possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \Delta S_{BC} &= c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{\gamma-1} \right) = R \ln(2) \\ \Rightarrow V_C &= 32l \end{aligned}$$

2. $\eta = ?$

Per definizione di rendimento

$$\eta = \frac{L}{Q_{abs}} = \frac{Q_{tot} + \Delta U_{tot}}{Q_{abs}} = \frac{Q_{tot}}{Q_{abs}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Dove la variazione di energia interna in un ciclo è nulla essendo una funzione di stato e Q_2 è il calore ceduto mentre Q_1 quello assorbito, in questo caso nelle adiabatiche non vi è scambio di calore, viene assorbito in AB e ceduto in CD (poiché nella prima

il lavoro è positivo mentre nella seconda negativo e la variazione di energia interna è nulla in entrambe i casi).

$$\eta = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{RT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{RT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 0.17$$

3. DA è reversibile?

La condizione di reversibilità è che la variazione di entropia sia nulla ($\Delta S_{DA} = 0$)

$$\Delta S_{DA} = c_v \ln \left(\frac{T_A}{T_D} \left(\frac{V_A}{V_D} \right)^{\gamma-1} \right) = 7.62 \frac{J}{K} \neq 0$$

Si conclude che è irreversibile.

4. Variazione di entropia dell'universo operata ciclo?

Impostiamo la tabella per ricavare la traccia (ovvero la variazione di entropia dell'universo operata dal ciclo) per poi sostituire i valori.

ΔS	Sis	Amb	Univ
$A \rightarrow B$	a	-a	o
$B \rightarrow C$	b	o	b
$C \rightarrow D$	-c	c	o
$D \rightarrow A$	d	o	d
Ciclo	o	-a-c	b+d

Procedendo per righe, essendo AB reversibile la variazione d'entropia dell'universo dev'essere nulla quindi il segno di quella dell'ambiente e del sistema devono essere opposti, se il calore è assorbito in AB la variazione di entropia (a) del sistema sarà positiva quindi quella dell'ambiente uguale e opposta. Essendo BC un'adiabatica non scambia calore con l'ambiente dunque la variazione di entropia (b) con l'ambiente è nulla ma essendo irreversibile aumenta l'entropia dell'universo quindi la variazione d'entropia del sistema sarà positiva. Essendo CD reversibile non varia l'entropia (c) dell'universo, visto che cede calore la variazione d'entropia interna è negativa dunque quella dell'ambiente sarà uguale in modulo e opposta in segno. Infine, per DA (d) si argomenta con per BC. Sommando otteniamo che la variazione d'entropia dell'universo è b+d che risulta essere uguale anche a -a-c. Verifichiamo.

$$\begin{aligned} b &= \Delta S_{BC} = R \ln(2) = 5.763 \frac{J}{K} \\ d &= \Delta S_{DA} = 7.618 \frac{J}{K} \\ a &= \Delta S_{AB} = R \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = 5.763 \frac{J}{K} \\ c &= \Delta S_{CD} = R \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = -19.145 \frac{J}{K} \\ \Rightarrow \Delta S_U &= b + d = -a - c = 13.4 \frac{J}{K} \end{aligned}$$

13.9 Paradosso di Gibbs

Consideriamo una scatola isolata adiabaticamente divisa in due setti di egual volume da una parete conduttrice (i due setti sono all'equilibrio termico); all'interno dei setti ci sono due tipi di gas approssimabili come perfetti ma differenti con un numero di moli differente. Togliendo il setto i due gas si mischiano e la variazione di entropia dell'universo corrisponderà alla variazione di entropia del gas in A più quella del gas in B (non interagiscono fra loro perché sono gas perfetti). Abbiamo

già visto la variazione di entropia di un gas perfetto in espansione libera adiabatica quindi

$$\Delta S_U = \Delta S_A + \Delta S_B = (n_A + n_B)R \ln(2)$$

Consideriamo ora il caso in cui nei due setti vi è la stessa quantità di gas e di moli e i due gas sono dello stesso tipo (indistinguibili). Una volta tolto il setto divisorio, dal punto di vista macroscopico lo stato A e quello B sono indistinguibili (in questo caso bisogna vedere il gas non come un insieme di particelle ma come un fluido unico definito dalle sue variabili di stato). Ne segue che in questo caso la variazione di entropia è nulla (nulla è cambiato). Quindi, se dovessimo graficare la differenza di entropia in funzione di un parametro che indica la "diversità di due gas (che ad esempio indica che sono uguali quando questo parametro è uguale ad 1), avremmo che la variazione d'entropia è costante (ad $nR \ln(2)$) da 0 ad 1, 1 escluso, per poi arrivare a zero nel punto in cui i gas sono indistinguibili. Questa discontinuità teorica non ha spiegazione nella fisica classica, che è in grado solamente di formulare il problema. Per ottenere una risposta dovremo attendere l'introduzione della **termodinamica statistica**.

13.10 Entropia per gas reali

Scriviamo, mediante la definizione, la variazione di entropia per un gas reale

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta L_R}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \\ &= \frac{(c_v dT + \frac{a}{V^2} dV)}{T} + \frac{\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV}{T} = \\ &= c_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV \end{aligned}$$

Integrando otteniamo l'espressione per l'entropia e quella della sua variazione

$$\begin{aligned} S(T, V) &= nc_v \ln(T) + nR \ln(V-b) + S_0 \\ \Delta S(T, V) &= nc_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f-b}{V_i-b}\right) \end{aligned}$$

È interessante notare che l'entropia non dipende dal coefficiente a , che introduce una correzione sulla interazione intermolecolare; ciò ci suggerisce che l'entropia sia legata solamente ad un fatto geometrico (b è il covolume), ad esempio in un'espansione libera si ha solamente un aumento di volume e l'entropia aumenta. Approfondiremo questo punto successivamente.

13.11 Entropia per stati condensati

Gli stati condensati hanno la peculiarità di mantenere il volume pressoché costante. L'espressione dell'entropia diventa

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} = C \frac{dT}{T}$$

Se C viene assunto costante, l'integrazione è immediata quindi

$$S = C \ln(T) + S_0 = mc \ln(T) + S_0$$

Tuttavia abbiamo visto nella figura (35) l'approssimazione di C costante è valida per una buona parte delle temperature di uso comune ma non è accettabile per temperature minori della temperatura di Debye, in cui decresce come la temperatura al

quadrato. Si noti che nell'approssimazione di C costante, calcolando l'entropia per $T \rightarrow 0$ si ha $S(T) = -\infty$ che non ha senso. Assumendo $C(T) = AT^3$ si ha

$$dS = C(T) \frac{dT}{T} = AT^3 \frac{dT}{T} = AT^2 dT$$

$$S \propto T^3$$

Il problema dell'entropia che tende ad infinito è risolto. Per la maggior parte delle applicazioni l'approssimazione di C costante è accettabile.

Exercise 23 (Variazione di entropia nel versare acqua in un bicchiere). *Quanto aumenta l'entropia nel versare dell'acqua da una bottiglia ad altezza h in un bicchiere (ad altezza o)?*

Tutta l'energia potenziale dell'acqua viene trasformata in energia interna nella caduta. Ugualiamo l'espressione dell'energia che serve all'acqua per passare da una temperatura iniziale ad una finale incognita alla variazione di energia potenziale per ottenere l'espressione della temperatura finale dell'acqua

$$m_a c_a = (T_f - T_i) = mgh$$

$$T_f = \frac{gh}{c_a} + T_i$$

Calcoliamo ora la variazione d'entropia, che a priori ci aspettiamo essere maggiore di zero

$$\Delta S = m_a c_a \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = m_a c_a \ln \left(\frac{\frac{gh}{c_a} + T_i}{T_i} \right) = m_a c_a \ln \left(1 + \frac{gh}{T_i c_a} \right) > 0$$

13.12 Entropia nei passaggi di stato

Sapiamo che nei passaggi di stato la temperatura rimane costante quindi

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \pm \frac{m\lambda}{T}$$

Lo scambio di calore in una trasformazione è dato dal calore che questa cede o rilascia nel passaggio di stato, valore che risulta dal prodotto di massa e calore latente (λ). Mentre il calore è una quantità algebrica che può essere positiva o negativa a seconda che sia assorbito o ceduto, m e λ sono quantità positive quindi dovremo aggiungere un \pm . Ad esempio nel congelamento si cede energia quindi $Q < 0 \Rightarrow \Delta S < 0$ mentre nella fusione si assorbe calore quindi $Q > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$.

13.13 Legame tra entropia e lavoro

In questa sezione ci proponiamo di estendere il teorema di Carnot: se quest'ultimo enuncia che qualsiasi macchina ha rendimento minore di quello della macchina di Carnot (una disuguaglianza), vogliamo ora sapere di quanto i rendimenti differiscano (mediante un'uguaglianza). Cominciamo considerando una macchina termica irreversibile generica M che opera fra i serbatoi di temperatura T_1 , da cui assorbe Q , e T_2 , a cui cede ($|Q| - |L|$) e che produce un lavoro L . Calcoliamone la variazione di entropia come somma delle variazioni d'entropia dei due serbatoi e della macchina

$$\Delta S_{\text{U}} = \Delta S_1 + \Delta S_m + \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_1} + 0 + \frac{(|Q| - |L|)}{T_2} = |Q| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{|L|}{T_2} =$$

$$|Q| \frac{1}{T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{|L|}{T_2}$$

$$\frac{\Delta S_{\text{U}} T_2}{|Q|} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{|L|}{|Q|}$$

notiamo però che $\frac{L}{Q}$ è il rendimento η_m e che l'espressione tra parentesi è il rendimento della macchina di Carnot (η_c), ovvero, come dimostrato, il massimo ottenibile.

$$\eta_m = \eta_c - \frac{T_2 \Delta S_U}{Q} = \eta_c - \eta_{\text{clausius}}$$

la quantità che viene sottratta, detta **rendimento di Clausius**, è positiva. Abbiamo ottenuto ciò che cercavamo: sappiamo di quanto il rendimento di una macchina reversibile bitermica generica è minore di quello di una macchina di Carnot di una quantità di cui abbiamo trovato l'espressione. Questa dipende dalla variazione di entropia dell'universo, che ha a che fare con l'irreversibilità della macchina: se questa fosse nulla avremmo che il rendimento della macchina termica è uguale a quello della macchina di Carnot (in linea con il teorema di Carnot) mentre più una macchina è irreversibile più aumenta la variazione d'entropia che opera sull'universo, minore sarà il suo rendimento.

Nel caso di macchine politermiche si ottiene un risultato analogo

$$\eta_m = \eta_r - \eta_{\text{clausius}} < \eta_c - \eta_{\text{clausius}}$$

Ne segue che più una macchina politermica è irreversibile meno lavoro utile può produrre.

Ricordando quanto ottenuto in precedenza

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_U = dS_{\text{calore}} + dS_{\text{irreversibile}}$$

ciò ci dice che in una trasformazione irreversibile (in cui $\delta Q_U \neq 0$) l'entropia non è generata solo da scambi di calore ma anche da un termine che ha a che fare con l'irreversibilità del processo. Dividendo tutto per dt otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \frac{dS_{\text{calore}}}{dt} + \frac{dS_{\text{irreversibile}}}{dt} \\ \dot{S} &= \dot{S}_{\text{calore}} + \dot{S}_{\text{irreversibile}} \end{aligned}$$

dove la componente dovuta al calore può essere positiva o negativa a seconda che questo sia assorbito o ceduto mentre la componente dovuta all'irreversibilità è sempre positiva. Un esempio immediato che la variazione d'entropia in una trasformazione irreversibile non dipende unicamente dagli scambi di calore è l'espansione adiabatica libera in cui non vi è scambio di calore ma l'entropia aumenta.

Vogliamo ora valutare quanto valga la differenza di lavoro prodotto fra una trasformazione reversibile ed una irreversibile che operano fra gli stessi stati A e B. Cominciamo rilevando che se le trasformazioni avvengono fra gli stessi stati la variazione di energia interna dev'essere la stessa

$$\begin{aligned} &\begin{cases} dU = \delta Q - \delta L_{\text{irreversibile}} \\ dU = \delta Q_R - \delta L_R_{\text{reversibile}} \end{cases} \\ &\Rightarrow \delta Q - \delta L = \delta Q_R - \delta L_R \\ &\frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta L}{T} = \frac{\delta Q_R}{T} - \frac{\delta L_R}{T} \\ &dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{1}{T}(\delta L_R - \delta L) \end{aligned}$$

Sostituendo la precedente espressione di dS in quest'ultima otteniamo

$$\Rightarrow \delta L_R - \delta L = T dS_U > 0$$

Come ci aspettavamo, c'è sempre una differenza positiva fra lavoro reversibile e irreversibile proporzionale alla variazione d'entropia generata dalla trasformazione.

Il risultato appena ottenuto è in forma differenziale, passare alla forma generale non è immediato ma è possibile dimostrare che per qualsiasi tipo di trasformazione il lavoro perso è dato da

$$L_{\text{lost}} = T_0 \Delta S_{\text{U}} \quad (25)$$

Possiamo mostrare la validità di questa relazione per alcuni esempi particolari

Aggiungere un serbatoio termico

Confrontiamo due macchine: una C di Carnot che opera fra i serbatoi T_1 (da cui riceve Q) e T_0 ed una reversibile M formata da 3 serbatoi di temperatura tali che T_1 cede calore Q a T_2 (a temperatura minore di T_1) e T_1 cede calore alla macchina M che produce lavoro e rilascia calore a T_0 . Vediamo la differenza fra i due lavori prodotti (ottenibili moltiplicando il calore assorbito per il rendimento delle macchine reversibili)

$$L_{\text{max}}^{(c)} - L_{\text{max}}^{(m)} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) - Q \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right) = Q \left(\frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1} \right) = T_0 (\Delta S_{2-1} - \Delta S_{1-2})$$

Visto che il calore scambiato da T_1 a (T_2) è negativo mentre quello da (T_2) a T_1 è positivo la differenza fra il lavoro della macchina di Carnot e la macchina m è positiva. Il solo fatto di aver trasferito il calore da una sorgente più calda ad una più fredda (irreversibile) ha diminuito il rendimento della macchina M. La formula ottenuta è proprio $T_0 \Delta S_{\text{U}}$ di cui sopra.

Espansione libera

Tornando all'esempio dell'espansione libera in una scatola divisa in due volumi uguali, abbiamo già visto che la variazione d'entropia dell'universo da essa generata è

$$\Delta S_{\text{U}} = nR \ln(2)$$

Il lavoro perso sarà dunque

$$T \Delta S_{\text{U}} = nRT \ln(2)$$

Due corpi a contatto

Consideriamo due termostati a temperatura T_1 e T_2 (per fissare le idee $T_1 > T_2$). Il lavoro perso è

$$T_2 \Delta S_{\text{U}} = T_2 (\Delta S_1 - 2 + \Delta S_{2-1}) = T_2 \left[\frac{|Q|}{T_2} - \frac{|Q|}{T_1} \right] = Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = Q \eta_c$$

Notiamo che il lavoro perduto è pari a quello massimo che avremmo potuto produrre con le medesime temperature ovvero quello di una macchina di Carnot operante tra T_1 e T_2 . \dot{u}

13.14 Morte termica

Si consideri una macchina che opera tra le temperature T_1 e T_2 : per produrre una certa quantità di lavoro dovrà cedere del calore al serbatoio freddo. Se poi quello stesso calore volessimo riportarlo al serbatoio caldo con un frigorifero di Carnot, per non fargli perdere energia e quindi farlo diminuire in temperatura visto che il frigo di Carnot ha rendimento minore di 1 (nonostante sia il massimo possibile) non si potrà riportare tutto il calore nuovamente a T_1 quindi inevitabilmente la sorgente T_1 è destinata a perdere energia e a diminuire in temperatura. Questo è un evento che avviene in qualsiasi macchina termica dell'universo e porta al risultato che ogni volta che si espleta del lavoro, la differenza di temperatura fra i due serbatoi fra

cui avviene tende ad appiattirsi. L'universo tende asintoticamente ad azzerare le differenze di temperatura presenti al suo interno. In uno scenario in cui le differenze di temperatura saranno infinitesimali in ogni parte dell'universo non sarà possibile creare lavoro termodinamico (servono due sorgenti a temperatura diversa per il secondo principio) questo scenario è detto **morte termica** dell'universo. Quando questa ipotesi venne esposta per la prima volta a fine ottocento generò un forte impatto sul pensiero filosofico dell'epoca.

13.15 Energia interna ed entropia

$$\begin{aligned}\delta Q_R &= dU + \delta L_R \\ \frac{\delta Q_R}{T} &= dS \Rightarrow \delta Q_R = TdS \\ dU &= \delta Q_R - \delta L_R = TdS - pdV \\ dU &= TdS - pdV + \sum_i x_i dX_i\end{aligned}$$

Dove $\sum_i x_i dX_i$ rappresenta la somma degli altri tipi di lavoro generalizzato oltre quello pV , per ora non ne terremo conto. La relazione

$$dU = TdS - pdV \quad (26)$$

è detta **relazione fondamentale della termodinamica**, e risulterà importante in seguito (si veda sezione 14.4).

Possiamo considerare il piano che rappresenta temperatura ed entropia nei suoi assi: il piano TS . Su questo piano le adiabatiche sono segmenti verticali e le isoterme orizzontali, un ciclo di Carnot assume la forma particolarmente semplice di un rettangolo. Si nota che un'area rappresenta un calore infatti $Q_R = TdS$, in particolare, in un ciclo l'area all'interno della curva chiusa rappresenta il calore che una macchina usa nel ciclo, ovvero calore assorbito meno calore ceduto. Ne segue che a parità di temperature fra cui opera il ciclo, quello con rendimento maggiore è quello con area maggiore. È immediato dimostrare che considerando un qualsiasi ciclo reversibile che opera fra due temperature, il suo rendimento sarà minore del ciclo di Carnot che lavora fra le stesse temperature (risultato che si ottiene con un semplice confronto di aree).

Troviamo ora alcune relazioni interessanti tra S ed U . Possiamo esprimere l'energia interna mediante due qualsiasi grandezze termodinamiche indipendenti (nelle tipologie semplici di sistemi che consideriamo per ora in cui vi sono solo due gradi di libertà), dunque anche rispetto l'entropia

$$\begin{aligned}U &= U(S, V) \\ dU &= \left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_V dS + \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_S dV\end{aligned}$$

Confrontando quest'ultima con la relazione fondamentale della termodinamica otteniamo

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV &= TdS - pdV \\ p &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\ T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\end{aligned} \quad (27)$$

La relazione che lega temperatura energia interna ed entropia è di fondamentale importanza nella meccanica statistica in quanto è la definizione di temperatura che si adotta.

13.16 La prima equazione dell'energia (1)

L'energia interna in generale dipende da due variabili termodinamiche se il sistema è monocomponente monofase. Possiamo scegliere ad esempio T e V. Qualsiasi funzione di stato dipendente da due variabili è differenziabile come segue:

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

Sostituendo nel primo principio e dividendo per T otteniamo una nuova espressione del differenziale dell'entropia

$$\begin{aligned} \delta Q_R &= dU + \delta L_R \\ \delta Q_R &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \\ dS &= \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \end{aligned}$$

Ora, sapendo che il differenziale dell'entropia è esatto, possiamo applicare un teorema che enuncia che, avendo un differenziale esatto del tipo

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

vale sempre

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

applicandolo al nostro caso, otteniamo

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right)_V$$

Svolgendo la derivata e ricordando la relazione di Schwartz, secondo cui

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

si ottiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Quest'ultima è detta **prima equazione dell'energia** ed è valida in generale per qualsiasi sistema termodinamico monocomponente monofase.

Nell'ipotesi che il sistema sia costituito da un gas perfetto possiamo sostituire l'equazione di stato

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V} \right) - \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} - \frac{RT}{V} = 0$$

Questo ci dice che la derivata dell'energia interna rispetto al volume è nulla cioè l'energia interna non dipende dal volume, in accordo con il dato sperimentale dell'esperimento di Joule.

13.17 Equazione di Clapeyron (1)

Consideriamo un passaggio di stato liquido-vapore, siano v_1, v_2 , u_1, u_2 rispettivamente volumi ed energie specifiche (per unità di massa) del gas e del liquido. Queste sono costanti perché nel passaggio di stato pressione e temperatura sono tenute costanti (ciò che cambia è la massa di acqua e vapore, che però non è tenuta in conto nelle quantità "specifiche"). Siano m_1 ed m_2 le masse del vapore e del liquido.

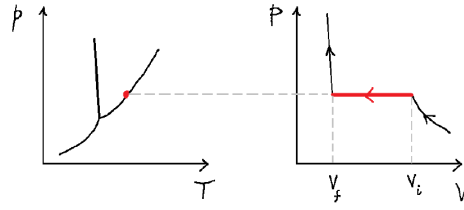


Figura 55: Il passaggio di stato liquido-vapore sul piano pV ed ST.

$$V = m_1 v_1(T) + m_2 v_2(T)$$

$$U = m_1 u_1(T) + m_2 u_2(T)$$

$$m = m_1 + m_2$$

consideriamo una espansione isoterma infinitesima del sistema tale che una quantità dm di liquido passi alla forma di vapore, avremo una variazione dV del volume totale e dU dell'energia totale del sistema. Possiamo scrivere le variazioni infinitesime di volume ed energia interna totali

$$V + dV = (m_1 + dm)v_1 + (m_2 - dm)v_2 = V + (v_1 - v_2)dm$$

$$\Rightarrow dV = (v_1 - v_2)dm$$

$$\Rightarrow dU = (u_1 - u_2)dm$$

Possiamo scrivere ora il primo principio come

$$\delta Q = dU + p dV = ((u_1 - u_2) + p(v_1 - v_2))dm$$

$$\frac{\delta Q}{dm} = (u_1 - u_2) + p(v_1 - v_2) \equiv \lambda$$

dove λ è detto calore latente di vaporizzazione ed è un valore che varia da liquido a liquido e dipende anche dalla temperatura; rappresenta il calore che serve fornire ad un grammo di liquido per farlo passare allo stato gassoso (ad esempio per l'acqua a temperatura ambiente è circa $\lambda = 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$).

Da quanto ottenuto possiamo scrivere il rapporto $\frac{dU}{dV}$, sostituire λ appena ottenuto ed uguagliarlo alla prima equazione dell'energia (nel passaggio di fase si è a T costante)

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dV} &= \frac{(u_1 - u_2)}{(v_1 - v_2)} \\ \frac{dU}{dV} &= \frac{\lambda}{v_1 - v_2} - p \\ T \frac{\partial p}{\partial T} - p &= \frac{\lambda}{v_1 - v_2} - p \\ \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{\lambda}{T \Delta v(T)} \end{aligned}$$

Questa è detta equazione di Clapeyron, conoscendo $\Delta v(T)$ è possibile integrare e ricavare la funzione che descrive il passaggio di stato da liquido a gas (ovvero quella che abbiamo vista rappresentata sul piano pT in figura 12).

Exercise 24 (Funzione passaggio di stato approssimata). Possiamo avere un'idea della forma della funzione di passaggio di stato approssimando il volume del liquido trascurabile

$v_1 \gg v_2$ ed adottando come valida l'equazione di stato dei gas perfetti, che possiamo riscrivere come

$$pV = nRT$$

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

$$pv_1 = \frac{RT}{M}$$

$$\Delta v(T) = v_1(T) = \frac{RT}{Mp}$$

dove M è la massa molare del vapore considerato. Possiamo quindi scrivere l'equazione di Clapeyron ed integrare

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\lambda Mp}{T^2 R}$$

$$\frac{\partial p}{\partial p} = \frac{\lambda M dT}{T^2 R}$$

$$\ln(p) = -\frac{\lambda M}{RT} + \text{cost.}$$

$$\Rightarrow p = e^{-\frac{\lambda M}{RT}} + \text{cost.}$$

14 POTENZIALI TERMODINAMICI

Abbiamo ricavato un'informazione del tutto generale su come si evolve l'universo: l'entropia dell'universo deve sempre aumentare; possiamo applicare questo concetto ai sistemi termodinamici per sapere se una certa evoluzione del suo stato (ad esempio una reazione chimica) può avvenire spontaneamente o meno. Abbiamo già visto che l'entropia di un sistema isolato deve sempre aumentare, dunque considerando un sistema isolato basta calcolare la variazione di entropia che causerebbe l'ipotetica evoluzione del sistema per determinare se può avvenire spontaneamente o meno. Tuttavia in molti casi, come in chimica, i sistemi isolati sono di scarso interesse poiché si usano sempre sistemi chiusi (in cui c'è scambio d'energia con l'ambiente) o addirittura aperti in cui anche il numero di moli della reazione può variare; servono dunque funzioni di stato diverse dall'entropia ma con una funzione analoga. In questa sede ci concentreremo nel caso di sistemi chiusi, in particolare in quelli dove V, T o p, T sono costanti. Le funzioni di stato necessarie si dicono **potenziali termodinamici**: funzioni tali che il sistema fisico tende a stabilizzarsi quando raggiunge il loro minimo (proprio come un potenziale, da cui il nome).

14.1 Energia libera di Helmholtz

Cominciamo trattando il caso con V, T costanti: definiamo la nostra funzione di potenziale termodinamico svolgendo alcune considerazioni

$$F \equiv U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Essendo per ipotesi a temperatura costante possiamo scrivere

$$dF = dU - TdS$$

Confrontando il lavoro infinitesimo con la forma differenziale di F otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q}{T} &\leq dS \Rightarrow \delta Q \leq TdS \\ \delta L &= -dU + \delta Q \leq -dU + TdS \\ \delta L &\leq -dF \\ \Rightarrow L &\leq -\Delta F = F(A) - F(B) \end{aligned} \quad (28)$$

Calcolare questa differenza ci dice quanto lavoro possiamo al massimo estrarre da un sistema, ed è anche detta **energia libera di Helmholtz**. Se il sistema compie un ciclo si ha $\Delta U = 0$ quindi si ottiene l'equazione (25). In un sistema chimico, più complesso del semplice gas in un cilindro con pistone considerato finora, oltre al lavoro pV possono essere presenti altri tipi di lavoro generalizzato.

$$\delta L = \delta L^{(pV)} + \delta L^{(non-pV)} = p dV + \sum_i x_i dX_i$$

Visto che per ipotesi il volume è costante

$$\delta L = \delta L^{(non-pV)} = \sum_i x_i dX_i$$

Se anche il lavoro non- pV fosse nullo, avremmo $\delta L = 0$ quindi per la relazione fra F ed L ricavata

$$dF \leq 0 \Rightarrow \Delta F \leq 0 \Rightarrow F(B) \leq F(A)$$

Interpretiamo questo risultato: se in un sistema termodinamico (a T e V costante) non è presente alcun lavoro generalizzato, questo evolve spontaneamente verso stati in cui il potenziale F è minore e smette di evolvere quando questo raggiunge il

suo minimo. Più precisamente, il sistema non smette di evolvere ma raggiunge un'equilibrio secolare in cui oscilla intorno al punto di minimo potenziale (come i pianeti che girano attorno al sole).

Tuttavia, osservando più attentamente quanto ottenuto, vediamo che la funzione F evolve nel tempo ma, se il sistema avesse due gradi di libertà come sempre assunto fin ora, F potrebbe essere una funzione di qualsiasi due grandezze indipendenti del sistema. Potrebbe quindi anche essere una funzione di T e V , che abbiamo assunto costanti

$$F = F(T, V)$$

$$dF = \left(\frac{\delta F}{\delta T} \right)_V dT + \left(\frac{\delta F}{\delta V} \right)_T dV = 0$$

Ne seguirebbe che F è costante, c'è qualcosa che non va. L'unica supposizione fatta è che i gradi di libertà siano solamente due, questa derivava dalla supposizione di omogeneità del nostro sistema. In realtà quando abbiamo ipotizzato un'evoluzione nel tempo di F nonostante volume e temperatura fossero costanti e il lavoro fosse nullo, abbiamo assunto implicitamente che il sistema avesse altri gradi di libertà. Infatti, se fosse omogeneo, cosa potrebbe cambiare oltre p , V , T ? I gradi di libertà nascosti sono generati dal fatto che il sistema non è omogeneo ma è formato da diversi componenti di base che a loro volta possono essere presenti in diverse fasi (stati di aggregazione). Non stiamo facendo altro che ridurre l'approssimazione con cui guardiamo il sistema, tenendo conto di altre energie che prima trascuravamo (un sistema possiede tanti tipi di energia diversa, da quella chimica a quella nucleare, a seconda dello studio che se ne vuole fare se ne considerano alcune ed altre no).

Considerando un sistema fisico non omogeneo multicomponente multifase, trascurando le possibili reazioni chimiche che potrebbero avvenire tra i componenti, F dipende anche dal vettore $\vec{n} = (n_1, \dots, n_k)$ nel quale ogni n_i indica le moli di una sostanza che stanno in una fase (ad esempio n_1 moli d'acqua allo stato liquido ed n_2 di CO_2 allo stato gassoso). Chiaramente, al variare di temperatura, volume e pressione varieranno anche le entrate di \vec{n} poiché possono avvenire passaggi di stato.

Possiamo quindi riscrivere dF come

$$F = F(T, V, \vec{n})$$

$$dF = \left(\frac{\delta F}{\delta T} \right)_{\vec{n}, V} dT + \left(\frac{\delta F}{\delta V} \right)_{\vec{n}, T} dV + \sum_i \left(\frac{\delta F}{\delta n_i} \right)_{T, V} dn_i =$$

$$\sum_i \left(\frac{\delta F}{\delta n_i} \right)_{T, V} dn_i$$

Dove nell'ultimo passaggio si è usato il fatto che V , T sono costanti.

I termini

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\delta F}{\delta n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i}$$

sono detti **potenziali chimici** che altro non sono che un'indice della variazione dell'energia libera di Helmholtz di una data mole. Come dimostrato, in assenza di lavoro generalizzato F tende al suo minimo quindi dF è negativa.

$$dF = \sum_i \left(\frac{\delta F}{\delta n_i} \right)_{T, V} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Vi sarà un valore ottimale di \vec{n}_0 tale che tutti i potenziali chimici saranno uguali: queste sono le quantità di moli di ogni sostanza in ogni fase in cui la sostanza si stabilizzerà (oscillerà attorno in equilibrio secolare).

Possiamo ora comprendere meglio cosa avvenga nelle isoterme dei gas reali nel segmento a pressione costante (si veda sezione 4.2). Ad esempio, considerando l'acqua, nel segmento a pressione costante abbiamo n_l moli di acqua allo stato liquido ed n_g allo stato gassoso all'equilibrio ovvero

$$\begin{aligned} dF &= \mu_l dn_l + \mu_g dn_g = 0 \\ \Rightarrow \mu_l dn_l &= -\mu_g dn_g \end{aligned}$$

Inoltre, essendo un sistema chiuso, non si ha perdita di moli quindi

$$\begin{aligned} n_l + n_g &= n = \text{costante} \\ dn_l + dn_g &= 0 \\ \Rightarrow dn_l &= -dn_g \end{aligned}$$

Quindi, mettendo insieme i due risultati

$$\mu_l = \mu_g$$

Abbiamo verificato che i potenziali termodinamici dell'acqua all'equilibrio tra lo stato liquido e quello gassoso si eguagliano.

Più in generale, i potenziali chimici variano fin quando non trovano una configurazione stabile in cui sono tutti uguali.

14.2 Prima equazione dell'energia (2)

Possiamo pervenire allo stesso risultato ottenuto nella sezione 13.16 a partire dal potenziale F .

Consideriamo una trasformazione infinitesima in cui si ha l'equilibrio fra i diversi componenti

$$\begin{aligned} (T, V) &\rightarrow (T + dT, V + dV) \\ F &\rightarrow F + dF \end{aligned}$$

Visto che $dn_i = 0$ (a causa dell'equilibrio), ricordando l'espressione di dF

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

Ma per definizione

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - SdT - TdS = -pdV - SdT$$

Dove è stata sostituita la forma differenziale dell'energia interna rispetto a T ed S . Confrontando le due espressioni di dF ottenute abbiamo

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ -p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \end{aligned}$$

Sfruttando il teorema di Schwartz (rifacendo la derivata parziale rispetto a V per S e rispetto a T per F)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \vec{n}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, \vec{n}}$$

Infine, ricordando l'espressione dell'energia interna della (26) e considerando una trasformazione a T costante, deriviamo per dV e sostituiamo

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \end{aligned}$$

Quest'ultima è la prima equazione dell'energia.

14.3 Energia libera di Gibbs

Un procedimento analogo a quello visto per l'energia libera di Helmholtz è applicabile nel caso in cui p e T siano costanti. Cominciamo con il definire una nuova variabile di stato G .

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS = F + pV$$

$$\delta L = \delta L^{(pV)} + \delta L^{(\text{non-}pV)}$$

$$\delta L^{(\text{non-}pV)} \leq -(dF + pV)$$

$$dG = dF + p dV \leq -\delta L^{(\text{non-}pV)}$$

Considerando il lavoro non- pV nullo, ricordando la si ottiene

$$dG \leq 0 \Rightarrow G(B) \leq G(A)$$

Analogamente a quanto visto per F , anche G rispetta la proprietà tipica dei potenziali: se il sistema evolve spontaneamente G va a diminuire fino a raggiungere il suo minimo ed a stabilizzarsi. Anche in questo caso possiamo definire i potenziali chimici come

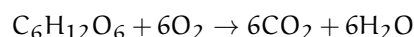
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i}$$

Possiamo scrivere quindi

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Exercise 25 (Respirazione cellulare). *La respirazione cellulare è un meccanismo biologico, fondamentale non solo per l'essere umano, per il quale glucosio ed ossigeno vengono trasformati in acqua, anidride carbonica ed energia, disponibile per svolgere le funzioni vitali.*



Il potenziale G tenderà a procedere sino a che non raggiungerà il suo minimo in cui non varierà più in quanto

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

Considerando una singola mole (g indica il potenziale molare: $\frac{\Delta G}{\text{mol}}$), si ha che il potenziale è di

$$\Delta g = -2840 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

se la variazione di potenziale è negativa, esattamente come in un corpo che cade, la reazione avverrà spontaneamente, se fosse positivo, bisognerebbe fornire lavoro almeno pari a quello necessario per far variare il potenziale.

Exercise 26 (Salire le scale). *Quanti grammi di glucosio necessita un'uomo di $M = 70\text{kg}$ per salire 3 metri di scale?*

La massa del glucosio sarà pari al numero di moli per il peso molare, che è calcolabile conoscendo quello di C, H ed O.

$$M_m = 6(2 \cdot 6) + 12 + 6(2 \cdot 8) = 180 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Il rendimento del corpo umano è circa

$$\eta_u = 0.4$$

L'energia necessaria per salire 3 metri di scale è

$$\Delta U = Mgh = 2060 \text{ J}$$

Il calore offerto da una mole di zucchero è 2840 kJ, il lavoro estratto dal corpo umano è il 40% quindi 1136 kJ. Per fare il lavoro necessario per salire 3 metri di scale servono $\frac{2060}{1136000} = 1.8 \cdot 10^{-3}$ mol di glucosio, ovvero 0.33 grammi di glucosio.

14.4 Potenziali termodinamici e variabili naturali

I potenziali termodinamici in tutto sono 4: U, H, F, G. E, come visto, si differenziano in base alle variabili termodinamiche che restano costanti.

Definition 29 (Variabili naturali di un potenziale termodinamico). Si consideri un potenziale termodinamico X associato ad un sistema termodinamico per cui, una volta raggiunto il minimo del potenziale, il sistema è all'equilibrio (quindi si verifica la condizione $dX = 0$).

Sono dette **variabili naturali del potenziale termodinamico** (Y, Z) le variabili termodinamiche per le quali, esprimendo il potenziale rispetto ad esse, questo raggiunge il minimo quando Y e Z restano costanti. ovvero

$$dY, dZ = 0 \Rightarrow dX = adY + bdZ = 0$$

Ad esempio, un sistema è all'equilibrio (smette di evolvere) quando l'energia interna U è minima. Se smette di evolvere allora $dU = 0$. Esprimendo dU rispetto ad entropia e volume si ottiene

$$dS = 0; \quad dV = 0 \Rightarrow dU = TdS - pdV = 0$$

S e V vengono dette variabili naturali di U.

I potenziali termodinamici espressi rispetto le loro variabili naturali sono

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT - Vdp$$

Chiaramente, a livello pratico, basterà sapere quali variabili termodinamiche restano costanti durante la trasformazione considerata per sapere rispetto a quale potenziale termodinamico si raggiunge l'equilibrio.

Ad esempio, se voglio svolgere una reazione chimica a temperatura ambiente e pressione atmosferica dovrò scegliere il potenziale G (il più usato).

14.5 Regola delle fasi di Gibbs

Theorem 3 (Regola delle fasi di Gibbs). Il numero di variabili indipendenti (i gradi di libertà) necessarie a definire lo stato di un sistema termodinamico all'equilibrio è dato dall'espressione

$$\nu = 2 + C - F$$

dove ν è il numero di gradi di libertà, C il numero di componenti del sistema ed F il numero delle fasi a cui si trovano i componenti del sistema.

Consideriamo il caso più generale di un sistema fisico composto da C componenti elementari ed F fasi per ciascun componente. Al posto di vedere \vec{n} come un vettore

di $k = C \cdot F$ elementi, lo possiamo vedere invece come una matrice $N \in M_{C \times F}$, con i componenti elementari sulle righe e le fasi sulle colonne.

$$N = \begin{pmatrix} n_{11} & \dots & n_{1F} \\ n_{21} & \dots & n_{2F} \\ \dots & & \\ n_{C1} & \dots & n_{CF} \end{pmatrix}$$

Dove si passa da una colonna ad un'altra con cambiamenti di fase e da una riga all'altra con reazioni chimiche. Avendo già osservato che lo stato di equilibrio di un sistema fisico, utilizzando il potenziale di Gibbs, dipende da p , T ed N , ci chiediamo quante siano le variabili necessarie per definire univocamente uno stato di equilibrio. Una risposta immediata sarebbe quella di contare quante incognite abbiamo dunque

$$n^\circ \text{ variabili necessario} = 2 + CF$$

Tuttavia non tutte le variabili sono indipendenti: servono meno variabili per determinare uno stato, si tratta ora di stabilire quali vincoli si instaurino per poter sapere quante variabili indipendenti sono effettivamente necessarie.

Ogni sistema fisico all'equilibrio è regolato da un'equazione di stato (ad esempio quella per i gas perfetti e reali già viste) in cui figurano le variabili p , V , N , T del tipo

$$f(p, V, T, N) = 0$$

Al posto di avere N come variabile (matrice numero di moli di ogni composto in ogni fase) possiamo equivalentemente avere N_V (matrice concentrazione molare di ogni composto in ogni fase) semplicemente dividendo N per il volume. Ad esempio, usando l'equazione di stato dei gas perfetti

$$pV = NRT$$

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

Dove la matrice N_V è

$$N_V = \begin{pmatrix} \frac{n_{11}}{V} & \dots & \frac{n_{1F}}{V} \\ \frac{n_{21}}{V} & \dots & \frac{n_{2F}}{V} \\ \dots & & \\ \frac{n_{C1}}{V} & \dots & \frac{n_{CF}}{V} \end{pmatrix}$$

Otteniamo quindi un'equazione di stato del tipo

$$f(p, T, N_V) = 0 \quad (29)$$

Osserviamo che in un sistema a p e T fissati, non avvengono passaggi di fase (l'unica cosa che fa cambiare fase è una variazione di pressione o temperatura). Dunque, fissati p e T , per ogni fase (liquida, gassosa, solida...) la concentrazione di ogni componente in quella fase è fissata: possiamo così scrivere la funzione a valori matrice come un sistema di funzioni a valori vettori. Di seguito un'esempio per chiarire il concetto

Exercise 27 (Esempio). Consideriamo un sistema all'equilibrio che, a temperatura T e pressione P fissate, è formato da H_2O e CO_2 , in cui la concentrazione dell'acqua liquida è n_{al} , gassosa n_{ag} mentre per la CO_2 rispettivamente n_{cl} , n_{cg} . In questo caso la matrice N_V è

$$N_V = \begin{pmatrix} n_{al} & n_{ag} \\ n_{cl} & n_{cg} \end{pmatrix}$$

Fissata la temperatura e la pressione, ogni fase di ogni composto ha una concentrazione molare fissata. quindi

$$f(p, T, N_V) = 0 \rightarrow \begin{cases} f_l(p_1, T_1, \bar{n}_V^{(l)}) = f(p_1, T_1, (n_{al}, n_{cl})) = 0 \\ f_g(p_2, T_2, \bar{n}_V^{(g)}) = f(p_2, T_2, (n_{ag}, n_{cg})) = 0 \end{cases}$$

Generalizzando quanto visto nell'esempio, ricordando che N è una matrice $C \times F$ possiamo sciogliere la funzione (29) a valori matrice in un sistema di equazioni a valori vettori:

$$\begin{cases} f_1(p_1, T_1, \vec{n}_V^{(1)}) = 0 \\ f_2(p_2, T_2, \vec{n}_V^{(2)}) = 0 \\ \dots \\ f_F(p_F, T_F, \vec{n}_V^{(F)}) = 0 \end{cases}$$

dove ci sono tante equazioni quante sono le fasi e ogni equazione ha C variabili dovute alle C componenti più 2 dovute a p e V . Abbiamo così un sistema di F equazioni in $C+2$ incognite, per il teorema di Rouché-Capelli lo spazio delle soluzioni ha gradi di libertà pari al numero di incognite meno il numero di equazioni linearmente indipendenti (tutte) quindi

$$\nu = C + 2 - F$$

14.6 Energia libera di Gibbs per i gas perfetti

Ci proponiamo di trovare un'espressione funzionale della variazione di energia libera di Gibbs nel caso più semplice: quello dei gas perfetti. Consideriamo per semplicità una sola mole (il risultato ottenuto sarà la variazione di energia libera molare).

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ H &= U + pV = c_V T + RT + H_0 = c_P T + H_0 \\ S &= c_P \ln(T) - R \ln(p) + S_0 \\ \Rightarrow G &= c_P T + H_0 + T[c_P \ln(T) - R \ln(p) + S_0] \\ \phi(T) &\equiv \frac{H_0 - TS_0 + c_P T - c_P T \ln(T)}{RT} \\ G &= RT[\phi(T) + \ln(p)] \end{aligned}$$

Dove la terza riga è stata ricavata dalla formula già ottenuta per l'entropia di un gas perfetto, mediante semplici sostituzioni

$$\Delta S = c_P \ln(T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}})$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo sostituito la funzione $\phi(T)$ poiché questa raccoglie tutti i termini dipendenti dalla temperatura. Se T è costante (ipotesi) si ottiene

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{p_b}{p_a} \right)$$

Questa è la variazione dell'energia libera di Gibbs per un gas perfetto.

Abbiamo già visto che possiamo scrivere

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Ma è anche ovvio che, per come è definito g , è anche vero

$$G = \sum_i g_i n_i$$

Ne segue che $\mu_i = g_i$, ovvero che il potenziale chimico è uguale all'energia libera molare. Questo è valido unicamente per le sostanze pure (formate da un unico elemento), illustriamo ora un semplice esempio di un gas non puro formato da una

miscela di due gas.

Consideriamo un contenitore diviso in due volumi da un setto, da un lato ci sono n_A moli di un gas perfetto a pressione p e temperatura T , dall'altro vi sono n_B moli di gas perfetto a stessa pressione e temperatura (il tutto è a contatto con un termostato per mantenere T costante). In queste condizioni è vero singolarmente, per entrambi i gas perfetti

$$G = \sum_{i=1}^2 g_i n_i = RT \sum_{i=1}^2 n_i (\phi(x) + \ln(p))$$

Se si apre il setto separatore i gas perfetti si mischiano, le nuove pressioni sono date dalla relazione

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} p = x_i p$$

dove x_i è detta frazione molare. Calcoliamo ora l'energia libera di Gibbs in queste condizioni

$$G' = \sum_{i=1}^2 n_i g_i = RT \sum_{i=1}^2 n_i (\phi(x) + \ln(p_i)) = RT \sum_{i=1}^2 n_i (\phi(x) + \ln(p_i) + \ln(x_i))$$

ora, visto che x_i per come è definita è una frazione minore di 1, il suo logaritmo naturale è negativo, ne segue che

$$G' < G$$

Come detto, le trasformazioni avvengono spontaneamente solo per avvicinarsi al minimo del potenziale termodinamico; ne segue che il mescolamento dei due gas avviene spontaneamente in quanto ha un'energia libera di Gibbs minore. Questo è anche il motivo per cui non si osserva una "separazione spontanea" di due gas mischiati.

14.7 Equazione di Clapeyron (2)

Possiamo pervenire allo stesso risultato ottenuto nella sezione 13.17 basandoci sul potenziale di Gibbs.

Consideriamo la figura 55, essendo un segmento orizzontale sul piano pV la pressione rimane costante; essendo su un isoterma anche la temperatura resta costante. Ciò che cambia in questo frangente è il numero di moli allo stato liquido ed allo stato gassoso, ne segue che i volumi molari e le entropie molari restano costanti poiché sono solamente funzioni di p e T e non di n . Cambiano invece V ed S totali poiché dipendono dal numero di moli in fase liquida o gassosa (il volume e l'entropia del gas è infatti maggiore di quelli dell'acqua). Per definizione di volume ed entropia molare sappiamo che

$$V = v_l n_l + v_g n_g$$

$$S = s_l n_l + s_g n_g$$

L'energia libera di Gibbs è al minimo durante tutta la transizione e resta costante

$$G = \text{costante}$$

$$dG = dn_l g_l + dn_g g_g = 0$$

Ma visto che tutte le moli che transitano da una fase all'altra vengono perse dall'altra fase si ha $dn_l = -dn_g$ da cui

$$g_l = g_g$$

valida lungo tutto il segmento della transizione di fase.

Consideriamo ora gli stati iniziale e finale del segmento di transizione di fase (in cui c'è solo gas, in f solo acqua); uno spostamento di dT in avanti sul piano pT risulta in un passaggio ad un'isoterma leggermente più alta sul piano pV . Anche in questo nuovo segmento l'energia libera molare $g + dg$ è costante, ma è leggermente più alta di prima

$$g_i + dg_i = g_f + dg_f$$

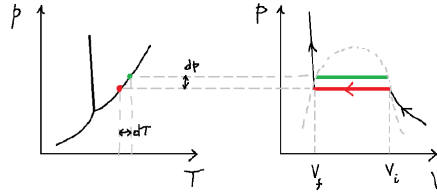


Figura 56: Un avanzamento di dT sul piano pT , restando sulla curva di transizione liquido-gas, si rispecchia in una isoterma leggermente più alta con un segmento di Maxwell più stretto.

Ma abbiamo osservato che $g_i = g_f$ quindi $dg_i = dg_f$. Abbiamo già visto che $dg = vdp - sdT$ quindi

$$v_i dp - s_i dT = v_f dp - s_f dT$$

$$(v_f - v_i) dp = (s_f - s_i) dT$$

considerando che il calore latente molare è

$$\lambda = \frac{Q}{n} = \frac{T\Delta S}{n} = T\Delta s$$

Possiamo scrivere quindi

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\lambda}{T\Delta v}$$

Questa è detta **equazione di Clapeyron**, conoscendo la funzione Δv è possibile ottenere la funzione del passaggio di stato liquido-gas. Si noti che la pendenza della curva (il segno di $\frac{dp}{dT}$, che è la derivata della pressione sul volume) dipende dal segno di Δs e Δv , ad esempio per l'acqua

Transizione G-L: $\Delta s < 0, \Delta v < 0 \Rightarrow$ pendenza positiva

Transizione L-S: $\Delta s < 0, \Delta v > 0 \Rightarrow$ pendenza negativa

15 TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Tutt'oggi è dibattuto se il terzo principio sia effettivamente tale o semplicemente una conseguenza logica del secondo. Esistono più enunciati equivalenti, la prima formulazione è attribuita a Walter Nerst (1864 – 1941)

Definition 30 (Terzo principio, definizione classica di Nerst). Non è possibile per qualsiasi processo, anche se idealizzato, ridurre l'entropia di un sistema al suo valore allo zero assoluto tramite un numero finito di operazioni

Il seguente enunciato è quello che adotteremo nell'ambito della termodinamica classica

Definition 31 (Terzo principio secondo Nerst-Simon). All'approssimarsi dello zero assoluto, la variazione di entropia di un sistema lungo un'isoterma tende a zero, indipendentemente da qualunque caratteristica chimico-fisica della sostanza. In formule:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \lim_{T \rightarrow 0} S(T, X_1) - S(T, X_2) = 0$$

dove X_i è una seconda coordinata macroscopica che possa definire lo stato del sistema insieme alla temperatura (costante). A temperature molto basse si utilizza una variabile termodinamica legata alla magnetizzazione del materiale poiché a temperature prossime allo zero assoluto è difficile continuare a parlare in termini di gas. In linea di principio tuttavia X_i potrebbe anche essere pressione o volume.

Solo a fine divulgativo, di seguito è riportato l'enunciato più moderno del terzo principio

Definition 32 (Enunciato moderno del terzo principio). L'entropia di un cristallo perfetto allo zero assoluto è esattamente eguale a 0.

Dimostriamo in modo grafico (non rigoroso) che le prime due formulazioni sono equivalenti. La seconda non fa altro che postulare l'esistenza di un limite minimo a cui tende l'entropia $S \rightarrow S_0$, la prima invece dice che per raggiungere il valore di entropia allo zero assoluto necessitiamo di infinite trasformazioni. Negando il primo, ipotizziamo che esistano due entropie minime allo zero assoluto S_0 e S'_0 . Rappresentiamo sul piano TS il caso in cui esistano due entropie limite diverse ed in caso in cui ne esista uno solo e tentiamo di raffreddare il gas fino ad arrivare all'entropia minima. Per raffreddare a queste temperature i gas si utilizza il **raffreddamento adiabatico** costituito da trasformazioni isoterme (orizzontali) intervallate da adiabatiche (verticali) muovendosi all'interno di un range di pressioni fissato $[p_1, p_2]$ (che sul grafico TS sono rappresentate dalle curve in rosso ed in verde). Nel primo caso possiamo raggiungere l'entropia allo zero assoluto in un numero finito di passi, nel secondo in un numero infinito.

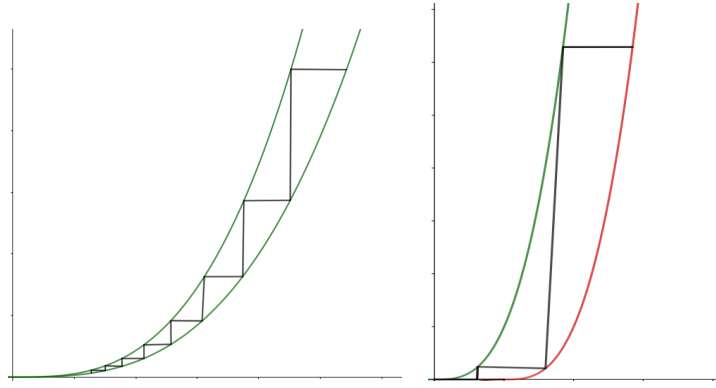


Figura 57: Le curve rappresentano trasformazioni isocore (potevamo scegliere una variabile termodinamica arbitraria) sul piano TS, l'intersezione con l'asse x delle curve rappresenta il valore dell'entropia allo zero assoluto (nel primo caso un'unica S_0 , nel secondo S_0, S'_0). Nel primo caso sono necessarie infinite trasformazioni per raggiungere l'entropia allo zero assoluto, nel secondo no.

Ne segue l'equivalenza dei due enunciati. Dal grafico a sinistra si osserva come la quantità di calore TdS che viene ceduta al serbatoio sia sempre minore all'approssimarsi di $T = 0$: è sempre più difficile (in termini di lavoro termodinamico) estrarre calore da un corpo che si raffredda.

Si può vedere la cosa anche usando un frigo di Carnot: il suo coefficiente di prestazione è

$$\omega = \frac{Q_2}{|L|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\Rightarrow |L| = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} \xrightarrow{T_2 \rightarrow 0} \infty$$

Cioè serve lavoro infinito per raffreddare qualcosa fino allo zero assoluto, anche usando un frigo di Carnot, la macchina frigorifera con rendimento massimo.

15.1 Conferme sperimentali della validità del terzo principio

1. La capacità termica tende a zero per $T \rightarrow 0$.

Ricordando la definizione di capacità termica, abbiamo che

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} \frac{dT}{dT} = \int_{T_0}^T C \frac{dT}{T}$$

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T C \frac{dT}{T}$$

Se S ha come limite inferiore una costante S_0 allora, per $T \rightarrow 0$ la precedente espressione dovrebbe essere sempre uguale a S_0 indipendentemente dal materiale. Per far che ciò si verifichi è necessario che l'integrale tenda a zero per $T \rightarrow 0$, se C fosse costante avremmo

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_0 + C \ln(T)) = -\infty$$

Dunque, se è vero che questo limite converge bisogna non solo che C vari con la temperatura ma che tenda a zero, per $T \rightarrow 0$, più rapidamente di quanto il logaritmo non tenda ad infinito.

Come già visto, risulta sperimentalmente, esattamente come previsto dalla conseguenza del terzo principio, che al di sotto della temperatura di Debye la capacità diminuisce proporzionalmente al cubo della temperatura fino ad arrivare a zero per temperature prossime allo zero assoluto.

2. I coefficienti di dilatazione volumetrica α tendono a zero per $T \rightarrow 0$.

Per una relazione già vista nella sezione 14.2 abbiamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha v$$

Se S tende a zero anche il prodotto αv lo deve fare ma essendo v diverso da zero deve essere $\alpha = 0$ che si osserva sperimentalmente.

3. Le curve di sublimazione sono perpendicolari all'asse delle pressioni sul piano pT .

Come osservato

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

quindi la derivata della funzione passaggio di stato per T che tende a zero deve essere nulla, ne segue che la curva si appiattisce per $T \rightarrow 0$, cosa che si osserva sperimentalmente

Il dibattito sul fatto che il terzo sia effettivamente un principio o derivi dal secondo è ancora aperto, fin ora è stato presentato come un principio indipendente ma si potrebbe arrivare ad una conseguenza analoga riflettendo sul rendimento di una macchina di Carnot

$$\eta = \frac{L}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$L = Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

Per $T_2 \rightarrow 0$ si avrebbe che il rendimento è 1, ciò vorrebbe dire che una macchina di Carnot che lavora tra una temperatura T_1 e lo zero assoluto non scambia calore con la seconda sorgente (allo zero assoluto), violando il principio di K-P. Tuttavia, rilasciare calore ad un serbatoio allo zero assoluto equivarrebbe a fornire energia ad uno stato che, per la termodinamica classica, ha energia nulla; lo zero assoluto smetterebbe di essere tale e questa sembra una contraddizione logica che porta alcuni a dubitare del fatto che il terzo principio possa discendere dal secondo. Il dibattito è ancora aperto.

16 CENNI DI TERMODINAMICA STATISTICA

Come visto inizialmente, uno stesso sistema termodinamico può essere descritto da un punto di vista macroscopico o microscopico. Si è già fatto uso, nella sezione sull'interpretazione microscopica di pressione e temperatura, della termodinamica statistica, ovvero di un approccio microscopico, ma principalmente fin ora si è usato un'approccio macroscopico. In questa sezione ci proponiamo di ampliare la discussione sull'aspetto microscopico, ponendo particolare attenzione ad un'interpretazione microscopica dell'entropia.

In introduzione si sono esposti i concetti di microstato e macrostato, è chiaro che ad un certo macrostato possono essere associati molteplici microstati ma ad un microstato corrisponde un'unico macrostato. Inoltre, il numero di microstati associati ad un macrostato può variare a seconda del microstato. Consideriamo ora lo spazio delle fasi di un sistema termodinamico, ogni punto di questo spazio individua un microstato. Visto che un microstato è definito dalla posizione e la quantità di moto di ognuna delle N particelle del sistema, il grafico dello spazio delle fasi avrà $3N$ coordinate su entrambi gli assi: sull'asse x N particelle con 3 coordinate x,y,z per ognuna mentre sull'asse delle y N particelle dove ognuna presenta le componenti in x,y,z della velocità; il numero di gradi di libertà dello spazio delle fasi è quindi $2 \cdot 3N = 6N$. Possiamo dividere lo spazio delle fasi in porzioni di volume diverse dove ognuna rappresenta un macrostato, se il punto indicante il microstato si trova all'interno di uno di questi volumi vorrà dire che corrisponde al macrostato associato a quel volume. Il concetto fondamentale per entrare nel vivo dell'interpretazione probabilistica è il seguente: *se il sistema è all'equilibrio ed evolve nel tempo in modo stocastico, e dunque il corrispondente punto nello spazio delle fasi vaga in modo casuale al suo interno, ci si aspetta di trovare il sistema in un determinato macrostato con una probabilità proporzionale all'ipervolume (un volume in $6N$ dimensioni, a cui da ora in poi ci riferiremo semplicemente come volume) che tale macrostato occupa nello spazio delle fasi.*

Per rendere quantitativo questo concetto bisogna innanzitutto trovare un modo di calcolare il volume di un macrostato nello spazio delle fasi. Assumendo posizione e quantità di moto continui, in accordo con la fisica classica, renderebbe il calcolo del volume complesso, tirando in gioco integrali multidimensionali: per semplicità quindi *discretizziamo lo spazio delle fasi* dividendo lo spazio e la velocità in "cellette", quantità discrete minime che una molecola può assumere. Questo passaggio, adottato in modo formale, come un artificio matematico, in realtà verrà giustificato dalla fisica quantistica: esistono effettivamente dei valori discreti minimi di spazio e quantità di moto.

Per calcolare il volume del macrostato nello spazio delle fasi, scomponiamo il problema nel conteggio dei microstati prima nel sottospazio delle coordinate e poi in quello delle quantità di moto.

16.1 Conteggio dei microstati nel sottospazio delle coordinate spaziali

Consideriamo una scatola di volume V , suddividiamola in un numero μ di cellette di egual volume ($\Delta V = \frac{V}{\mu}$). Ad un dato istante vi saranno N_1 molecole nella prima celletta, N_2 nella seconda e così via fino ad N_μ . Ogni ennupla $\{N_1, N_2, \dots, N_\mu\}$ rappresenta un possibile macrostato del sistema. Per sapere il volume di ogni macrostato innanzitutto vogliamo sapere in quanti modi è realizzabile, ciò equivale a chiedersi: in quanti modi diversi posso ottenere una stessa ennupla $\{N_i\}$? Questo numero è facilmente ottenibile con considerazioni combinatorie: cominciamo con il chiederci in quanti modi possiamo disporre N_1 molecola nella prima celletta e le restanti $(N - N_1)$ nelle altre cellette, ovvero le combinazioni

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

Delle restanti $N - N_1$ molecole, in quanti modi posso disporre N_2 nella seconda celletta e le restanti $(N - N_1 - N_2)$ nelle altre cellette? Come prima,

$$\frac{N!}{(N - N_1)!(N - N_1 - N_2)!}$$

Reiterando otteniamo

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_\mu!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\mu} N_i!}$$

dove W è il numero di microstati corrispondenti al macrostato $\{N_1, N_2, \dots, N_\mu\}$. Ognuno dei microstati che può generare uno specifico macrostato è equiprobabile e occupa lo stesso volume nello spazio delle fasi, pari a

$$\Delta\tau = (\Delta V)^N$$

Il volume del macrostato nello spazio delle fasi sarà quello del microstato moltiplicato per tutti i modi in cui possiamo ottenerlo

$$\tau = W\Delta\tau$$

Ci aspettiamo che, scegliendo un istante a caso, il sistema si trovi con maggiore probabilità nel macrostato con volume maggiore, che chiameremo τ^* . Essendo tutti i microstati equiprobabili, ciò equivale a dire che ci aspettiamo di trovarlo nel macrostato con maggior numero di microstati corrispondenti W^* . Per sapere in quale macrostato si trova con più probabilità basta trovare W^* che è il massimo della funzione W ; si tratta di trovare l'ennupla $\{N_1, N_2, \dots, N_\mu\}$ tale da massimizzare W .

Caso $\mu = 2$ ed $N=2$

Consideriamo di voler dividere un contenitore in due celle uguali ($\mu = 2$) ponendovi due molecole ($N = 2$). Al posto di esprimere la posizione in termini di volume, limitiamoci ad esprimerla usando la coordinata della molecola sull'asse x (come se la molecola potesse muoversi in un segmento al posto che in un volume), in questo modo possiamo rappresentare esplicitamente il sottospazio delle fasi delle coordinate poiché i gradi di libertà sono 2 ($1N = 2$). I macrostati possibili sono 3: $\{2,0\}, \{1,1\}, \{0,2\}$ mentre i microstati sono 4 ($2^N = 4$). Il macrostato $\{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\}$ occupa volume doppio rispetto agli altri nello spazio delle fasi poiché vi sono due modi per comporlo:

$$W^* = \frac{2!}{1!1!} = 2$$

Ciascuno dei quattro microstati occupa un volume pari a $\Delta\tau = (L/2)^2 = L^2/4$, il macrostato $\{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\}$ occupa volume $\Delta\tau = (L/2)^2/2$, la metà dello spazio delle fasi complessivo ($\tau = L^2$). Se le due molecole vagano casualmente le probabilità sono che passi il 50% del tempo nello stato $\{1,1\}$.

Caso $\mu = 2, N=4$

I macrostati sono cinque: $\{4,0\}, \{3,1\}, \{2,2\}, \{1,3\}, \{0,4\}$, i microstati sono $2^4 = 16$. Il microstato $\{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\}$ può essere realizzato nel seguente numero di modi:

$$W^* = \frac{4!}{2!2!} = 6$$

I microstati $\{3,1\}$ e $\{1,3\}$ si possono realizzare in 4 modi, i restanti in un unico modo. Il volume totale dello spazio delle fasi è

$$\tau_{\text{tot}} = 16\Delta\tau$$

la probabilità di trovare il sistema nel macrostato $\{2,2\}$ è di $\frac{6}{16} = 0.375$.

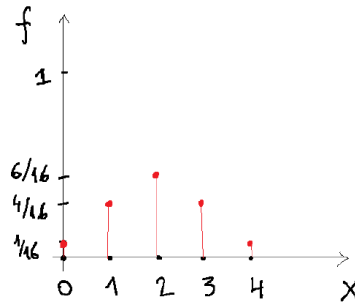


Figura 58: Probabilità che tutte le molecole si trovino nel macrostato 0,1, 2, 3, 4. Il macrostato 2 è quello equipartito, di massima probabilità.

Ne segue che il sistema si troverà con maggiore probabilità in questo macrostato, o equivalentemente che passerà la maggior parte del suo tempo in quel macrostato. L'assunzione appena fatta che una maggiore probabilità equivalga ad un maggior tempo trascorso in quello stato, è un'assunzione fondante della meccanica statistica ed è detta **ipotesi ergodica**.

Caso generale

Vogliamo ora dividere il contenitore in μ cellette e porre all'interno n molecole, per poi ricercare lo stato più probabile W^* massimizzando la funzione W . Un tale problema di massimizzazione, essendo la funzione W a variabili vettoriali ($W(\vec{N})$), è risolvibile con il metodo dei **moltiplicatori di Lagrange**, ponendo come vincolo $\sum_{i=1}^{\mu} N_i = N$ (ovvero la condizione per cui il sistema è chiuso). Studiare $W(\vec{N})$ o studiarne il logaritmo $\ln(W(\vec{N}))$ è equivalente, essendo il logaritmo monotono.

$$\begin{cases} [1] \ln(W) = \ln\left(\frac{N!}{\prod_{i=1}^{\mu} N_i!}\right) \\ [2] \sum_i N_i = N \end{cases}$$

Applichiamo il metodo dei moltiplicatori di Lagrange

$$\begin{aligned} f(\vec{N}) &= [1] + \alpha[2] = \ln(W) + \alpha\left(\sum_i N_i - N\right) = \\ &= \ln\left(\frac{N!}{\prod_{i=1}^{\mu} N_i!}\right) + \alpha \sum_i N_i - \alpha N = \\ &= \ln(N!) - \sum_i \ln(N_i!) + \alpha \sum_i N_i - \alpha N \end{aligned}$$

usiamo ora l'approssimazione di Stirling del fattoriale, valida per $N \rightarrow \infty$ (già per $N = 100$ si ha $\delta < 1\%$).

$$\begin{aligned} \ln(N!) &\simeq N \ln(N) - N \\ f(\vec{N}) &\simeq N \ln(N) - N - \left(\sum_i N_i \ln(N_i) - \sum_i N_i\right) + \alpha \sum_i N_i - \alpha N = \\ &= N \ln(N) - \sum_i N_i \ln(N_i) + \alpha \sum_i N_i - \alpha N \end{aligned}$$

Ora per trovare il massimo poniamo μ derivate parziali di f rispetto ad N_i uguali a zero

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\vec{N})}{\partial N_i} &= 0 \\ \Rightarrow -\ln(N_i) - 1 + \alpha &= 0 \end{aligned}$$

Si noti che in quest'ultimo passaggio si è eliminata la sommatoria e si sta considerando la componente i -esima del vettore \vec{N} . La relazione in questione è la stessa per tutti gli N_i . Continuando

$$\ln(N_i) = \alpha - 1$$

$$N_i^* = e^{\alpha-1}$$

ricordando il vincolo posto per garantire il fatto che il sistema sia chiuso

$$\sum_i N_i = N$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^{\mu} e^{\alpha-1} = N$$

$$\mu e^{\alpha-1} = N$$

$$e^{\alpha-1} = \frac{N}{\mu}$$

$$\Rightarrow N_i^* = \frac{N}{\mu}$$

Abbiamo trovato i valori ottimali del vettore \vec{N} tali da massimizzare W : risulta, come potevamo aspettarci, che la configurazione più probabile è quella in cui tutti gli N sono uguali ed equipariti in ogni celletta $\{\frac{N}{\mu}, \frac{N}{\mu}, \dots, \frac{N}{\mu}\}$. La probabilità che in una celletta ci siano $\frac{N_i^*}{\mu}$ molecole è data, come sempre, dai casi favorevoli fratto i casi totali

$$p_i^* = \frac{N_i^*}{N} = \frac{1}{\mu}$$

Si nota come all'aumentare di μ la probabilità che le molecole si trovino nello stato equipartito diminuisce ma al contempo la p.d.f. si restringe sempre più (diminuisce la deviazione standard). Ne segue che un sistema all'equilibrio formato da molte molecole ha un'altissima probabilità di trovarsi in un intorno infinitesimo del microstato equipartito. Inoltre, quasi mai il sistema si trova nello stato in cui tutte le molecole si trovano in una celletta.

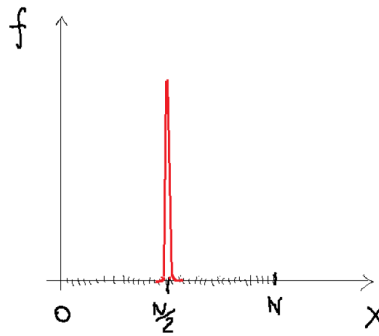


Figura 59: La distribuzione di probabilità del numero di particelle disposte in una scatola divisa in due cellette si trovano in un certo macrostato diventa molto stretta per N grandi. In blu, la traiettoria stocastica di un punto sullo spazio delle fasi che rappresenta l'evolversi nel tempo di un microstato, è altamente improbabile che spontaneamente passi per il volume con macrostati non equipartiti.

In un caso formato da N molecole, con N molto grande, lo spazio delle fasi è praticamente occupato nella sua totalità dal volume del macrostato equipartito, come mostrato in figura.

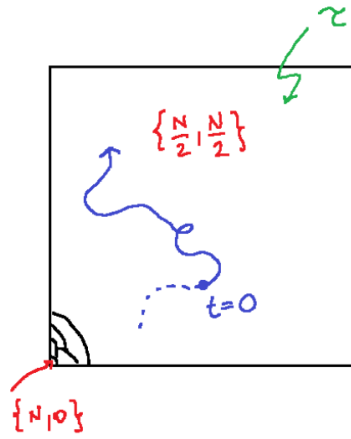


Figura 60: Spazio delle fasi per $\mu = 2$ ed n molto grande.

Fin ora abbiamo parlato di sistemi all'equilibrio, che si trovano spontaneamente nello stato equipartito. Se però il sistema non partisse dallo stato d'equilibrio ma, ad esempio, si sia portato un gas, compiendo lavoro, nella configurazione $\{N, 0\}$ (per semplicità consideriamo $\mu = 2$) mediante una compressione isoterma reversibile per poi lasciarlo libero di espandersi, cosa accadrebbe? Il punto che rappresenta il microstato del sistema inizierà a muoversi casualmente nello spazio delle fasi, e ben presto raggiungerà la regione di volume maggiore, da cui poi quasi certamente non uscirà più. Quella regione, infatti, corrispondente a un intorno infinitesimo del macrostato $\{N/2, N/2\}$, ha un volume pari alla quasi totalità dello spazio delle fasi e pertanto corrisponde a un macrostato di equilibrio. Calcoliamo i volumi dei macrostati iniziale e finale:

$$W_i = 1$$

$$W_f = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \simeq 2^N$$

Si dimostra $W_f = 2^N$ con Stirling:

$$\begin{aligned} \ln W_f &= \ln N! - 2 \ln \left(\left(\frac{N}{2} \right)! \right) \simeq N \ln N - N - 2 \left[\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right] \\ &= N \ln N - N - N \ln \frac{N}{2} + N = N \ln 2 = \ln 2^N \\ W_f &\simeq 2^N \end{aligned}$$

In questo modo il numero di microstati che corrisponde al macrostato finale occupa l'intero spazio delle fasi, approssimazione che andrà bene per i nostri scopi. Nella realtà il motivo per cui il risultato non è del tutto esatto è dovuto ad un uso improprio dell'approssimazione di Stirling, che approssima con elevata precisione il logaritmo, ma non nel ritornare all'esponenziale ($N \not\approx e^{N \ln N - N}$).

Calcoliamo quindi il volume nello spazio delle fasi dei macrostati iniziale e finale:

$$\begin{aligned} \tau_i &= W_i \cdot \Delta\tau = (V_i)^N \\ \tau_f &= W_f \cdot \Delta\tau = 2^N (V_i)^N = (2V_i)^N = (V_f)^N \end{aligned}$$

Ipotizziamo ora (**ipotesi di Boltzmann**) che l'entropia sia calcolabile come

$$S = k_b \ln(W)$$

questa è detta **entropia di Boltzmann**, k_b è la costante di Boltzmann. Calcoliamo la variazione d'entropia fra stato iniziale e finale

$$\Delta S = k \ln(W_f) - k \ln(W_i) = k \ln \left(\frac{W_f}{W_i} \right) = k \ln \left(\frac{W_f \Delta \tau}{W_i \Delta \tau} \right) = k \ln \left(\left(\frac{V_f}{V_i} \right)^N \right) = Nk \ln(2)$$

Dimostreremo in seguito che l'entropia di Boltzmann coincide con quella termodinamica; innanzitutto però capiamo come si possa arrivare ad una ipotesi del genere.

Plausibilità dell'ipotesi di Boltzmann (1)

Da un lato, un sistema termodinamico evolve fino a raggiungere l'entropia massima ottenibile, all'equilibrio, d'altra parte esistono, come visto, macrostati ottenibili in un numero maggiore di microstati rispetto ad altri a cui è intuitivo che il sistema si troverà all'equilibrio. Ha dunque senso ipotizzare una dipendenza dell'entropia dal numero di microstati con cui si può ottenere un macrostato. L'ipotesi si formula nella seguente forma:

$$S = f(W)$$

Consideriamo un sistema formato da due parti rispettivamente di entropia S_1 ed S_2 e con un numero di modi di formare il macrostato a cui si trovano rispettivamente di W_1 , W_2 . L'entropia è una quantità additiva quindi

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2)$$

Considerando il sistema come un unicum, il numero di microstati che possono formare il macrostato totale (formato dai macrostati della prima e della seconda parte) è dato dal prodotto dei modi in cui si può formare il primo con quelli del secondo quindi

$$W_{\text{tot}} = W_1 W_2$$

ma visto che anche l'entropia S del sistema in toto dipende da W possiamo scrivere

$$S = f(W_{\text{tot}})$$

$$\Rightarrow f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

ovvero, la funzione f deve rispettare la proprietà

$$f(xy) = f(x) + f(y)$$

Da questa proprietà è già possibile ricavare la forma della funzione. Essendo valida per qualunque valore di x ed y , possiamo porre $y = 1 + \varepsilon$ dove ε è un infinitesimo del primo ordine. Si ha allora

$$f(x + \varepsilon x) = f(x) + f(1 + \varepsilon)$$

Sviluppiamo in serie di Taylor rispetto ad ε trascurando i membri di ordine di infinitesimo superiore al primo:

$$f(x) + x\varepsilon f'(x) = f(x) + f(1) + \varepsilon f'(1)$$

Ponendo $\varepsilon = 0$ otteniamo $f(1) = 0$, sostituendo otteniamo

$$xf'(x) = f'(1) = k$$

dove k è una generica costante (la derivata di f calcolata in 1 è un numero). Ne segue che

$$f'(x) = \frac{k}{x}$$

È un'equazione differenziale a variabili separabili: integriamo

$$f(x) = k \ln(x) + c$$

dove c è una costante d'integrazione.

Tornando all'ipotesi iniziale abbiamo trovato che

$$S = k \ln(x) + c$$

visto che l'entropia è definita a meno di una costante c può essere posta uguale a zero. Ecco una giustificazione dell'ipotesi di Boltzmann, questa non ne costituisce una prova poiché l'ipotesi della dipendenza di S da W è solo plausibile ma non giustificata.

Analizziamo ora le conseguenze di questa relazione.

- L'entropia, come visto nel caso dell'espansione libera, non dipende unicamente dal calore. L'entropia infatti è una misura della quantità di combinazioni che formano uno stato, all'equilibrio l'entropia è massima, come la probabilità dello stato.
- Anche con questa interpretazione vale $\Delta S_{\text{u}} > 0$ ma assume un valore del tutto diverso: con questo approccio scopriamo che è solo estremamente probabile che l'entropia aumenti ma non del tutto certo (è un'approccio statistico). Si comprende quindi che l'irreversibilità, che non esiste nel microscopico, è una proprietà emergente, dovuta all'estrema probabilità di alcuni stati su altri quando si considera un elevato numero di molecole.
- Un'ultima considerazione di estremo interesse è da fare sull'universo, visto come un grande sistema termodinamico. Si osserva che in ogni trasformazione che realizziamo l'entropia dell'universo aumenta, ne segue che l'universo non è ancora ad uno stato d'equilibrio con entropia massima. L'universo è nato in uno stato di bassissima entropia: il big bang, e da tutta la sua vita, non ha ancora raggiunto il volume corrispondente al macrostato di entropia massima, da cui quasi sicuramente non uscirebbe mai più. Il punto sullo spazio delle fasi che rappresenta il microstato dell'universo è in movimento e durante questo viaggio è estremamente probabile che il via via si trovi in macrostati con un volume associato più grande (più probabili), da qui deriva l'aumento costante d'entropia che osserviamo e quindi anche il secondo principio della termodinamica. La freccia del tempo termodinamica si può identificare con la freccia del tempo cosmologica.

Plausibilità dell'ipotesi di Boltzmann (2)

Si considerino due sistemi isolati termicamente con l'ambiente ma a contatto termico tra loro, un sistema S_1 di coordinate macroscopiche N_1, V_1, U_1 ed uno S_2 con N_2, V_2, U_2 . I volumi e il numero di moli sono chiaramente costanti ma l'energia interna varia (purché $U_1 + U_2 = U$ costante). Il numero di microstati dei sistemi dipende solamente dalle loro energie interne $W_1(U_1), W_2(U_2)$, il numero di microstati totale sarà

$$W(U_1, U_2) = W_1(U_1)W_2(U_2) = W_1(U_1)W_2(U - U_1) \\ \Rightarrow W = W(U_1)$$

Il sistema $S = S_1 + S_2$ raggiungerà l'equilibrio quando $W(U_1)$ (abbiamo appena visto che dipende solo da U_1) sarà massimo, ovvero

$$\begin{aligned}\frac{\partial W}{\partial U_1} &= 0 \\ \frac{\partial W}{\partial U_1} &= \frac{\partial(W_1 W_2)}{\partial U_1} = \frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 + W_1 \frac{\partial W_2}{\partial U_1} = \frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 + W_1 \frac{\partial W_2}{\partial U_1} \frac{\partial U_2}{\partial U_1} = \\ \frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 - W_1 \frac{\partial W_2}{\partial U_2} &= 0\end{aligned}$$

dove è stata semplicemente fatta la derivata di prodotto e, nell'ultimo passaggio, si è usato il fatto che, essendo $U_1 + U_2$ costante, un aumento del primo equivale ad una diminuzione del secondo (derivata uguale a -1).

osservando che

$$\frac{\partial \ln(W_1)}{\partial W_1} = \frac{1}{W_1} \Rightarrow \partial \ln(W_1) = \frac{\partial W_1}{W_1}$$

possiamo sostituire

$$\frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 = W_1 \frac{\partial W_2}{\partial U_2} \Rightarrow \frac{\partial \ln(W_1)}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln(W_2)}{\partial U_2}$$

Questa è la condizione d'equilibrio di un sistema formato da due parti in contatto termico, ottenuta a partire da considerazioni probabilistiche (massimizzando la probabilità). D'altro canto sappiamo che il sistema sarà all'equilibrio quando $T_1 = T_2$, ricordando la definizione di temperatura in meccanica statistica (già ricavata in (27)) abbiamo

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1, V_1} &= \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2, V_2} \\ \frac{\partial \ln(W_1)}{\partial U_1} &= \frac{\partial \ln(W_2)}{\partial U_2} \end{aligned} \right.$$

Se ora accettassimo l'ipotesi di Boltzmann come plausibile, potremmo dividere membro a membro il sistema e sostituire

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_1}{\partial \ln(W_1)} &= \frac{\partial S_2}{\partial \ln(W_2)} \\ \frac{\partial(k_b \ln(W_1))}{\partial \ln(W_1)} &= \frac{\partial(k_b \ln(W_2))}{\partial \ln(W_2)} \\ k_b &= k_b\end{aligned}$$

otteniamo che la condizione necessaria all'equilibrio ricavata sarebbe rispettata se l'ipotesi di Boltzmann fosse corretta. Chiaramente non è una dimostrazione ma si mostra solamente la plausibilità dell'ipotesi. Inoltre, visto che alle derivate potremmo aggiungere una costante che si cancellerebbe, abbiamo che anche questa prova di plausibilità comprende il fatto che l'entropia è definita a meno di una costante.

16.2 Conteggio dei microstati nel sottospazio delle quantità di moto

Fin ora ci siamo limitati a trattare il sottospazio delle coordinate (ci siamo chiesti se una molecola si trova o meno in una data celletta), ora ripetiamo il processo per le quantità di moto. Bisogna effettuare alcune correzioni al processo precedente: notiamo inizialmente che l'informazione importante in questo caso è il modulo e non le singole coordinate, possiamo considerare quindi l'energia cinetica (che dipende dal modulo della quantità di moto) in modo da avere N gradi di libertà invece di $3N$ (un modulo per ognuna delle N particelle). Quelle che nel caso precedente erano cellette di spazio ora sono cellette di energia $\{\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots\}$ (ogni celletta ha un valore

preciso di energia, differiscono per piccole quantità discrete di energia). La domanda che ci poniamo ora è: date N molecole, in quanti modi W posso disporne N_1 nella prima celletta energetica, N_2 nella seconda ecc... Questa volta i vincoli sono 2:

$$\text{Sistema chiuso: } \sum_{i=1}^{\mu} N_i = N$$

$$\text{Sistema isolato: } \sum_{i=1}^{\mu} N_i \varepsilon_i = U$$

Possiamo ora massimizzare $W(\vec{N})$ con questi due vincoli utilizzando i moltiplicatori di Lagrange.

$$\begin{cases} [1] \ln(W) = \ln\left(\frac{N!}{\prod_{i=1}^{\mu} N_i!}\right) \\ [2] \sum_{i=1}^{\mu} N_i = N \\ [3] \sum_{i=1}^{\mu} N_i \varepsilon_i = U \end{cases}$$

$$f(\vec{N}) = [1] + \alpha[2] - \beta[3] = N \ln(N) - \sum_{i=1}^{\mu} N_i \ln(N_i) + \alpha\left(\sum_{i=1}^{\mu} N_i - N\right) - \beta\left(\sum_{i=1}^{\mu} N_i \varepsilon_i - U\right)$$

$$\frac{\partial f}{\partial N_j} = 0 \Rightarrow -\ln(N_j) - 1 + \alpha - \beta \varepsilon_j = 0$$

$$N_i^* = e^{\alpha-1-\beta \varepsilon_i}$$

Imponendo la condizione di sistema chiuso otteniamo l'espressione del numero di molecole nella celletta di energia i -esima (N_i^*) che massimizza il numero di stati in cui è ottenibile il macrostato.

$$\sum_{i=1}^{\mu} N_i = N \Rightarrow N_i^* = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}$$

$$z \equiv \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

$$N_i^* = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{z}$$

Deduciamo che in questo caso la configurazione che massimizza W non è quella equipartita ma esponenziale: minore l'energia cinetica più popolate sono. Infine, è possibile ricavare la funzione di distribuzione delle probabilità di trovare N molecole nell' i -esima celletta

$$p_i^* = \frac{N_i^*}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}$$

A partire da questa funzione, svolgendo alcune considerazioni, è possibile pervenire alla distribuzione di Maxwell delle energie, già ottenuta in 13; la distribuzione viene infatti detta di Maxwell-Boltzmann. Si noti che β è ancora da determinare, risulta essere uguale a $\frac{1}{kT}$.

16.3 Funzione di partizione e Terzo Principio

Consideriamo il numero di molecole che si trovano in una celletta d'energia ε_i per il limite di $T \rightarrow 0$:

$$p_i^* = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{z}$$

$$z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

z è detta "**funzione di partizione delle energie**".

Tutti i termini della somma tendono a 0 per T che tende a zero tranne uno: quello corrispondente alla prima celletta che sarà uguale ad 1 poiché anche l'energia della prima celletta tende a zero ($\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\varepsilon_0}{T} = 0$) perchè in fisica classica ε_0 è identicamente uguale a zero. Di conseguenza, tutti i p_i^* sono nulli tranne il primo che è uguale ad 1, ciò vuol dire che la probabilità che tutte le molecole si trovino nella prima celletta energetica è del 100% mentre nelle altre cellette non ci sono molecole. Il numero di microstati in cui è realizzabile questo macrostato è 1 da cui segue che

$$S = k \ln(W) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

che è in accordo con il terzo principio.

16.4 Entropia ed informazione

Definition 33 (Informazione secondo Shannon). Data una variabile aleatoria discreta X , che può avere come risultati $\{x_1, x_2, \dots\}$, ciascuno di probabilità p_i , l'informazione apportata dal verificarsi dell'evento x_i è data dalla relazione

$$I(x_i) = \log_b \left(\frac{1}{p_i} \right) = -\log_b p_i$$

ovvero, più è probabile un evento, meno informazioni fornisce sapere il fatto che si è verificato. Un evento certo invece, non apporta nessuna informazione ($p_i = 1$).

Definition 34 (Entropia d'informazione). Anche nota come entropia di Shannon, è definita come il valor medio dell'informazione sui possibili risultati

$$S_I = \sum_i p_i I(x_i) = \sum_i p_i \log_b \left(\frac{1}{p_i} \right) = - \sum_i p_i \log_b(p_i) = -k_I \sum_i p_i \ln(p_i)$$

dove k_I è una costante che risulta dal cambiamento di base del logaritmo, il questo caso è $\frac{1}{\ln(b)}$.

A seconda di come viene scelto (arbitrariamente) cambia l'unità di misura dell'entropia d'informazione, di seguito qualche esempio

$$\text{Nats: } b = e \rightarrow k_I = 1$$

$$\text{Bits: } b = 2 \rightarrow k_I = \frac{1}{\ln(2)}$$

$$\text{Bytes: } b = 8 \rightarrow k_I = \frac{1}{\ln(8)}$$

Ci chiediamo ora quale sia il significato fisico di S_I . Cominciamo con il notare che è massima quando le probabilità p_i sono le stesse ovvero quando il sistema è completamente non-informativo, già possiamo intuire una somiglianza con l'entropia secondo Boltzmann: abbiamo già osservato che lo stato che massimizza l'entropia è quello equipartito. facciamo un'esempio assumendo che la variabile X sia una delle 26 lettere dell'alfabeto inglese: l'entropia massima si ha quando la probabilità di ogni lettera è la medesima, pari a $\frac{1}{26}$.

$$S_I = \frac{1}{\ln(2)} \sum_i \frac{\ln(26)}{26} = \frac{\ln(26)}{\ln(2)} \simeq 4.7 \text{ bits}$$

ciò vuol dire che, ad esempio, aprendo un libro inglese in una pagina casuale, se tutte le lettere fossero equiprobabili, sarebbero necessarie in media 4.7 domande binarie (del tipo "la lettera è A o no?") per conoscere il risultato. In realtà per l'alfabeto

inglese non tutte le lettere sono equiprobabili ed il vero valore di entropia d'informazione risulta essere $S_I \simeq 1.5$. cerchiamo ora di interpretare l'entropia secondo Boltzmann in questi termini, cominciamo con qualche manipolazione algebrica:

$$S = k \ln(W) \simeq k[N \ln(N) - \sum_i N_i \ln(N_i)] = k \left[\sum_i N_i \ln(N) - \sum_i N_i \ln(N_i) \right] =$$

$$k \left[\sum_i N_i (\ln(N) - \ln(N_i)) \right] = -kN \left[\sum_i \frac{N_i}{N} \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \right] = -kN \sum_i p_i \ln(p_i)$$

ecco ottenuta una forma simile all'entropia d'Informazione (dove kN può essere vista come una generica costante k). Se scegliessimo la base due per esprimere l'entropia di Boltzmann. Interpretandola analogamente a come fatto per le lettere dell'alfabeto, consideriamo come variabile X i microstati che può assumere un sistema termodinamico in un certo macrostato: l'entropia secondo Boltzmann ci dice quante domande binarie dovrei porre in media ad un'ipotetico essere onnisciente per determinare il microstato.

Una conferma sperimentale di quanto detto viene dalla misura di calore emessa dalla cancellazione di un bit di informazione: fissata una temperatura T , il calore perso usando l'entropia di Boltzmann è

$$Q = T\Delta S = Tk_b \ln \left(\frac{w_f}{w_i} \right) = -k_b T \ln(2)$$

mentre secondo l'entropia d'informazione è

$$S_i = -k \cdot \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{1}{2} \right) = k \ln(2)$$

$$S_f = k \cdot 1 \cdot \ln(1) \cdot 2$$

$$\Delta S = -k \ln(2)$$

Dove k si può porre uguale a k_b (condizione per cui entropia d'informazione e di Boltzmann coincidono). Si verifica sperimentalmente che effettivamente non si va mai sotto questa soglia di calore disperso. Questo è detto **principio di Landauer**, un'ingegnere della famosa compagnia informatica IBM.

A DETERMINISMO ASSOLUTO E LIBERO ARBITRIO

La possibilità teorica di conoscere l'evoluzione (passata e futura) di un sistema fisico, diede vita al cosiddetto **determinismo assoluto** di Pierre Simon Laplace (1749 - 1827) secondo cui se si conoscesse lo stato di ogni particella nell'universo (per intenderci si stima ci siano 10^{80} protoni nell'universo osservabile) allora sarebbe possibile conoscere alla perfezione presente passato e futuro. Questa idea portata all'estremo sostiene che, se il cervello fosse mosso unicamente da reazioni chimiche (he altro non sono che cambiamenti nello stato del sistema cervello), se si conoscesse lo stato di ogni particella del cervello allora si potrebbe prevedere alla perfezione il comportamento di un essere umano. Da ciò sorgono svariati dilemmi filosofici, uno per tutti il problema del libero arbitrio: se ogni movimento, parola ed espressione umana fosse teoricamente prevedibile matematicamente allora la libertà che sembra scontata nell'agire umano sarebbe solamente apparente?

In realtà è possibile smontare la tesi del determinismo assoluto alla luce delle nuove scoperte della fisica del XX secolo, principalmente grazie alla teoria del caos e al probabilismo (opposto al determinismo) della fisica quantistica, a causa del principio di indeterminazione di Heisenberg. Un sistema formato da un tale numero di particelle come l'universo (ma anche un cervello umano) è detto "caotico" che, in soldoni, vuol dire che dipende altamente dallo stato iniziale del sistema. Ora, sappiamo che ogni misura è sempre affetta da errore, dunque ogni minima incertezza sullo stato iniziale del sistema inficerebbe irrimediabilmente sulla "previsione del passato e del futuro" laplaciana. Ma allora è solamente questione di migliorare gli strumenti tecnologici per ridurre l'errore? No!, e qui entra in ballo la fisica quantistica: se riducessimo l'errore sull'ipotetica misura dello stato di ogni singola particella dell'universo si arriverebbe ad un punto in cui entreremmo nel mondo quantistico (infinitamente piccolo) in cui sappiamo che, per il principio di indeterminazione, aumentare la precisione sulla posizione diminuisce la precisione sulla quantità di moto. Non c'è scampo, il positivismo ottocentesco è destinato al fallimento.

B GIUSTIFICAZIONE DEL METODO DELLE AREE DI MAXWELL

Possiamo motivare questo metodo considerando la curva chiusa che si viene a formare fra l'isoterma di Van der Waals ed il segmento (l'area colorata d'azzurro in figura 10) come un ciclo reversibile. Questo avviene del tutto isotermicamente (entrambe le curve del grafico sono isoterme), per il primo principio abbiamo

$$L = Q$$

considerando la disuguaglianza di Clausius per i cicli reversibili, e ricordando che siamo a temperatura costante

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\frac{1}{T} Q = 0$$

$$Q = 0$$

$$\Rightarrow L = 0$$

nel ciclo considerato, indipendentemente dal verso in cui scegliamo di farlo avvenire, notiamo che l'area di destra ha verso opposto da quella di sinistra. Il lavoro è calcolabile come l'area di un ciclo e, convenzionalmente, si sceglie di porre il lavoro di un ciclo in senso orario positivo e quello in senso antiorario negativo. ne segue che, perché il lavoro sia nullo, le due aree devono essere uguali così, avendo segno

opposto, si annulleranno. Possiamo trovare il segmento imponendo la condizione d'uguaglianza fra le due aree.