

Fisica 3
Corso del prof. Sozzi Marco

Francesco Sorce

Università di Pisa
Dipartimento di Matematica
A.A. 2023/24

Indice

I	Termodinamica	3
1	Equilibrio e Calore	4
1.1	Prime definizioni	4
1.2	Principio 0, Equilibrio e Temperatura empirica	5
1.2.1	Tipi di equilibrio	5
1.2.2	Processi quasistatici	6
1.2.3	Temperatura empirica	6
1.3	Primo principio e Definizione di calore	6
2	Secondo principio e cicli	8
2.1	Enunciati di Kelvin e Clausius	8
2.2	Cicli e temperatura assoluta	8
2.2.1	Processo ciclico	8
2.2.2	Ciclo di Carnot	10
2.2.3	Temperatura assoluta	11
2.3	Entropia	11
2.3.1	Teorema di Clausius e definizione	11
2.3.2	Entropia globale aumenta	13
2.3.3	Sistema, Ambiente ed Entropia	15
3	Introduzione al Calore	17
3.1	Modalità di trasferimento di calore	17
3.1.1	Conduzione	17
3.1.2	Convezione	18
3.1.3	Irraggiamento	18
4	Sistemi idrostatici	19
4.1	Differenziale di volume	19
4.2	Lavoro per sistema idrostatico	21
4.3	Capacità termica	21
4.3.1	Processi politropici	22
4.4	Potenziali termodinamici	23
4.4.1	Energia interna ed entropia	23
4.4.2	Entalpia	24
4.4.3	Energia libera di Helmholtz e Gibbs	25
4.4.4	Riassunto	26
4.5	Sistemi aperti di gas	27

5	Gas e Gas ideali	28
5.1	Definizioni e legge dei gas perfetti	28
5.2	Coefficiente di espansione volumetrica e compressibilità isoterma	29
5.3	Capacità termica	29
5.4	Energia interna, lavoro e calore	31
5.4.1	Isobara	32
5.4.2	Isocora	32
5.4.3	Isoterma	32
5.4.4	Adiabatica	33
5.5	Ciclo di Carnot per Gas ideali	34
5.6	Potenziali termodinamici	35
6	Transizione di fase	37
6.1	Equazione di stato dei gas reali	37
6.2	Transizione tra due fasi	38
6.3	Caso generale	39
6.3.1	Definizione di temperatura tramite gas	40
6.4	Calore latente	40
7	Interpretazione microscopica	42
A	Richiami matematici	43
A.1	Derivate parziali e Jacobiane	43
A.2	Differenziali esatti	44
A.3	Trasformazione di Legendre	45

Parte I

Termodinamica

Capitolo 1

Equilibrio e Calore

La termodinamica è lo studio di sistemi dal punto di vista macroscopico. Le massime fondamentali della termodinamica sono

- L'energia dell'universo è costante
- L'entropia dell'universo tende ad aumentare.

1.1 Prime definizioni

Definizione 1.1 (Sistema termodinamico).

Un **sistema termodinamico** è un sistema omogeneo composto da “molti” elementi. Lo **stato** di un sistema termodinamico è univocamente determinato da un numero contenuto di parametri¹ detti **funzioni di stato**.

Il numero di funzioni di stato necessarie per specificare lo stato è detto **numero di gradi di libertà**.

Osservazione 1.2.

Le funzioni di stato di un sistema non dipendono da come esso è venuto ad esistere; se due procedimenti portano da un particolare stato ad un altro, le differenze nelle funzioni di stato dipendono univocamente dallo stato iniziale e quello finale.

Osservazione 1.3 (Sistema ambiente).

Spesso torna comodo considerare una coppia di sistemi, uno detto semplicemente sistema e l'altro **ambiente**.

Definizione 1.4 (Variabili estensive e intensive).

Dato un sistema termodinamico, delle variabili ad esso inerenti si dicono **estensive** se sono proporzionali alla quantità di materia contenuta nel sistema e **intensive** altrimenti.

Esempio 1.5.

Il volume e l'energia sono grandezze estensive mentre la pressione e la temperatura sono intensive.

Osservazione 1.6.

Il lavoro meccanico è dato da $W = \int \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$. È un fatto generale che il lavoro ha la forma

$$\int (\text{intensiva}) d(\text{estensiva}).$$

¹Per esempio temperatura, pressione o volume.

Definizione 1.7 (Sistemi isolati, chiusi e aperti).

Un sistema termodinamico si dice

- **isolato** se non ammette scambio con l'ambiente,
- **chiuso** se non ammette scambio di materia con l'ambiente,
- **aperto** se ammette scambi con l'ambiente.

Per considerare più sistemi termodinamici dobbiamo considerarli come separati da una *parete*.

Definizione 1.8 (Tipi di parete).

Una parete tra due sistemi è

- **adiabatica** se non permette scambi,
- **diatermica** se non ammette scambi di materia,
- **semipermeabile** se fa passare alcuni tipi di materia.
- **permeabile**² se permette ogni tipo di scambio.

1.2 Principio 0, Equilibrio e Temperatura empirica

1.2.1 Tipi di equilibrio

Definizione 1.9 (Equilibrio).

Un sistema è in **equilibrio** se le sue funzioni di stato restano “costanti” (per molto tempo rispetto alla scala temporale rilevante).

Un sistema è in **equilibrio termico** se non ci sono differenze di temperatura³.

Un sistema è in **equilibrio termodinamico** se è in equilibrio meccanico, termico e chimico.

Osservazione 1.10.

I sistemi tendono spontaneamente ed irreversibilmente all'equilibrio termodinamico.

Fatto 1.11 (0-esimo principio della termodinamica).

Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono in equilibrio tra loro.

Definizione 1.12 (Equazione di stato).

Se quando un sistema è in equilibrio vale una equazione tra le funzioni di stato, queste si dicono **equazioni di stato**.

Osservazione 1.13 (Segno degli scambi di energia).

NOTA BENE: Affermiamo per convenzione che uno scambio di energia ha segno *positivo* se il sistema **acquista energia dall'ambiente**.

²una parete permeabile è come se non ci fosse

³definiremo la temperatura in seguito.

1.2.2 Processi quasistatici

Definizione 1.14 (Processi quasistatici).

Un sistema è **quasi in equilibrio** se è così vicino all'equilibrio che le equazioni di stato si possono considerare valide.

Un **processo quasistatico** è un processo tale per cui il sistema è quasi in equilibrio in ogni istante.

Se non sono presenti “attriti”, un processo quasistatico è detto **reversibile**.

Un processo è detto **totalmente reversibile** se è reversibile e la sua interazione con l'ambiente è reversibile.

Osservazione 1.15.

Un processo quasi statico va pensato come un processo molto lento; così lento da poter pensare al sistema come “sempre in equilibrio”.

1.2.3 Temperatura empirica

Proposizione 1.16 (Temperatura empirica).

*Ogni sistema termodinamico ammette una funzione che è costante in stato di equilibrio. La costante è detta **temperatura empirica**.*

Dimostrazione.

Consideriamo tre sistemi, con funzioni di stato (x_1, y_1) , (x_2, y_2) e (x_3, y_3) in equilibrio tra loro. Esistono dunque equazioni di stato della forma

$$\begin{cases} x_3 = f(x_1, y_1, y_3) \\ x_3 = g(x_2, y_2, y_3) \end{cases}$$

poiché i sistemi 1 e 2 sono in equilibrio, se eguagliamo le due equazioni sappiamo che ciò che otteniamo non dipende da y_3 , quindi

$$\begin{cases} f(x_1, y_1, y_3) = \phi_1(x_1, y_1)\zeta(y_3) + \eta(y_3) \\ g(x_2, y_2, y_3) = \phi_2(x_2, y_2)\zeta(y_3) + \eta(y_3) \end{cases}$$

dunque se 1 e 2 sono in equilibrio si ha che

$$\phi_1(x_1, y_1) = \phi_2(x_2, y_2),$$

ma i due membri dipendono da insiemi di variabili disgiunti, quindi esiste θ_0 tale che entrambe queste espressioni eguagliano θ_0 se sono in equilibrio. Il valore θ_0 è detto la temperatura empirica dei sistemi, i quali sono in equilibrio solo se hanno la stessa temperatura empirica. \square

Definizione 1.17 (Isoterme).

Dato un sistema termodinamico e un valore θ_0 di temperatura empirica, chiamiamo **isoterma a livello θ_0** l'insieme degli stati del sistema la cui temperatura è θ_0 .

1.3 Primo principio e Definizione di calore

Fatto 1.18 (Primo principio della termodinamica).

L'energia interna di un sistema isolato si conserva.

Definizione 1.19 (Calore).

Il **calore** è la differenza tra la variazione di energia interna e il lavoro compiuto su un sistema termodinamico, esplicitamente

$$\Delta U = Q + W$$

Osservazione 1.20.

Il calore e il lavoro non sono funzioni di stato, ma la loro somma sì.

Osservazione 1.21 (Primo principio in forma differenziale).

Scrivendo il primo principio in termini di infinitesimi troviamo

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

in particolare per i gas ideali vale

$$dU = \delta Q - pdV.$$

Osservazione 1.22.

In una trasformazione adiabatica, il lavoro è dato dalla differenza di energia interna.

Esempio 1.23 (Coppia di sistemi dentro un contenitore adiabatico).

Consideriamo due sistemi A e B dentro un contenitore adiabatico. Per il primo principio

$$0 = \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = Q_A + Q_B + \underbrace{W_A + W_B}_{=W}.$$

I trasferimenti di calore possono avvenire solo tra A e B , quindi $Q_A + Q_B = 0$ e $W = 0$. Quanto scritto è una “legge di conservazione del calore” in questo tipo di sistema.

Capitolo 2

Secondo principio e cicli

2.1 Enunciati di Kelvin e Clausius

Fatto 2.1 (Secondo principio della termodinamica, formulazione di Kelvin).

Non esiste un processo che trasformi interamente calore in lavoro.

Fatto 2.2 (Secondo principio della termodinamica, formulazione di Clausius).

Non esiste un processo il cui unico risultato sia trasferire calore da una sorgente più fredda ad una più calda.

Proposizione 2.3.

Le due formulazioni del secondo principio sono equivalenti.

Dimostrazione.

Mostrimo che le loro negazioni sono equivalenti:

$$\neg K \Rightarrow \neg C$$

Consideriamo il diagramma

[DIAGRAMMA]

Notiamo che $|Q'| + |W| > \max\{|Q'|, |W|\} = \max\{|Q'|, |Q|\}$. Considerando ora il sistema di due macchine come un insieme troviamo una macchina che trasferisce un calore $|Q'|$ dalla sorgente fredda alla sorgente calda, negando Clausius.

$$\neg C \Rightarrow \neg K$$

Procediamo analogamente a prima

[DIAGRAMMA]

e leggendo questo diagramma come un insieme la macchina avrebbe preso del calore $|Q| - |Q'|$ dalla sorgente θ_L e lo ha trasformato interamente in lavoro, negando Kelvin.

□

2.2 Cicli e temperatura assoluta

2.2.1 Processo ciclico

Definizione 2.4 (Processo ciclico).

Un processo è **ciclico** se lo stato iniziale e finale sono lo stesso. Se qualcosa realizza un processo ciclico è detto **motore**.

Osservazione 2.5 (Diagramma di una macchina a due sorgenti).

Spesso torna comodo fare diagrammi come in figura

[DIAGRAMMA]

Osservazione 2.6.

Per un processo ciclico, $\Delta U = 0$, dunque $Q = -W$.

$$-W = Q = Q_H + Q_L$$

dove Q_H è il calore che il sistema acquista da una sorgente calda e Q_L è il calore che acquista da una sorgente fredda¹. Notiamo che

$$|W| = |Q_H| - |Q_L|.$$

Definizione 2.7 (Efficienza).

L'efficienza di un processo ciclico è data da²

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}.$$

Definizione 2.8 (Frigorifero e coefficiente di prestazione).

Un **frigorifero** è un motore che trasferisce calore da una sorgente fredda ad una calda.

Il suo **coefficiente di prestazione** è dato da

$$COP = \frac{|Q_L|}{|W|} = \frac{1 - \eta}{\eta}.$$

Definizione 2.9 (Pompa di calore).

Una **pompa di calore** è una macchina volta a trasformare lavoro in calore verso la sorgente calda. La sua efficienza è quindi l'inversa di quella di un motore standard:

$$\frac{|Q_H|}{|W|} = \frac{1}{\eta}.$$

Teorema 2.10 (di Carnot).

Un ciclo reversibile è il più efficiente che lavori tra due sorgenti θ_H e θ_L .

Dimostrazione.

Consideriamo due cicli S ed S' di cui S reversibile. Per il primo principio $-W = |Q_H| - |Q_L|$ e $-W' = |Q'_H| - |Q'_L|$.

Con precisione arbitraria, siano N ed N' interi positivi tali che

$$\frac{|Q_H|}{|Q'_H|} \approx \frac{N'}{N}.$$

Facendo fare N' cicli a S' ed N cicli reversibili *al contrario*³ a S troviamo

$$-W_{tot} = N'(-W') - N(-W) = N'(|Q'_H| - |Q'_L|) - N(|Q_H| - |Q_L|)$$

$$Q_{H,tot} = N'|Q'_H| - N|Q_H|$$

¹ Q_H è positivo e Q_L è negativo.

²Intuitivamente l'efficienza è una misura di quanto lavoro riesco a realizzare in proporzione a quanto calore abbiamo dovuto inserire nel sistema. L'altra forma ci dice che l'efficienza è una conversione perfetta eccetto per il calore che viene disperso senza diventare lavoro (Q_L).

³qui usiamo la reversibilità. Se prima il sistema trasformava calore in lavoro con qualche perdita di calore ora il sistema riceve lavoro e un po' di calore per fornire calore alla sorgente calda

$$-Q_{L,tot} = N' |Q'_L| - N |Q_L|.$$

Per il primo principio, facendo lavorare in parallelo le due macchine

$$-W_{tot} = Q_{H,tot} + Q_{L,tot}.$$

Scegliendo N ed N' arbitrariamente grandi possiamo approssimare $Q_{H,tot} \approx 0$, e quindi

$$-W_{tot} \approx Q_{L,tot}.$$

Per la formulazione di Kelvin del secondo principio si ha che $-W_{tot} \leq 0^4$, quindi $Q_{L,tot} \leq 0$, cioè

$$N' |Q'_L| - N |Q_L| \geq 0 \iff \frac{N'}{N} \geq \frac{|Q_L|}{|Q'_L|}.$$

Passando al limite negli N e N' si ha che

$$\frac{|Q_L|}{|Q_H|} \leq \frac{|Q'_L|}{|Q'_H|} \implies \eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \geq 1 - \frac{|Q'_L|}{|Q'_H|} = \eta'.$$

□

Corollario 2.11 (I cicli reversibili hanno la stessa efficienza).

Tutti i cicli reversibili hanno la stessa efficienza.

Dimostrazione.

Applicando il teorema abbiamo le due disuguaglianze scambiando i ruoli tra i due cicli. □

2.2.2 Ciclo di Carnot

Definiamo esplicitamente un ciclo reversibile:

Definizione 2.12 (Ciclo di Carnot).

Il **ciclo di Carnot** è composto dalle seguenti trasformazioni quasistatiche reversibili:

1. isoterma a temperatura θ_H ,
2. adiabatca da θ_H a θ_L ,
3. isoterma a temperatura θ_L ,
4. adiabatca da θ_L a θ_H .

Osservazione 2.13.

Gli unici scambi di calore avvengono lungo l'isoterma, che ha senso solo a regime quasistatico (dato che il calore è uno scambio derivante da una differenza di energia).

Fatto 2.14.

Il ciclo di Carnot è l'unico ciclo che effettua scambi in modo reversibile tra due sorgenti.

⁴se così non fosse la macchina composta starebbe convertendo il calore $|Q_{L,tot}|$ in lavoro sull'esterno $|W_{tot}|$, contraddicendo il secondo principio.

2.2.3 Temperatura assoluta

Il teorema di Carnot (2.10) ci suggerisce un modo per ridefinire la temperatura in termini della temperatura empirica senza bisogno di ricorrere ai gas:

Per il teorema di Carnot esiste f tale che dopo un ciclo reversibile

$$\frac{|Q_H|}{|Q_L|} = f(\theta_L, \theta_H).$$

Collegando due tali processi facendo sì che il calore rilasciato dal primo sia quello assorbito dal secondo ricaviamo le equazioni

$$\frac{|Q_3|}{|Q_2|} = f(\theta_2, \theta_3), \quad \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\theta_1, \theta_2), \quad \frac{|Q_3|}{|Q_1|} = f(\theta_1, \theta_3),$$

dove $\theta_1 \leq \theta_2 \leq \theta_3$.

Segue dunque l'identità

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)}.$$

Derivando rispetto a θ_3 ricaviamo

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{f(\theta_2, \theta_3)} \frac{\partial f}{\partial \theta_3}(\theta_1, \theta_3) - \frac{f(\theta_1, \theta_3)}{(f(\theta_2, \theta_3))^2} \frac{\partial f}{\partial \theta_3}(\theta_2, \theta_3) \\ \frac{1}{f(\theta_1, \theta_3)} \frac{\partial f}{\partial \theta_3}(\theta_1, \theta_3) &= \frac{1}{f(\theta_2, \theta_3)} \frac{\partial f}{\partial \theta_3}(\theta_2, \theta_3). \end{aligned}$$

Abbiamo dunque mostrato che $\frac{1}{f(\theta_1, \theta_3)} \frac{\partial f}{\partial \theta_3}(\theta_1, \theta_3)$ non dipende da θ_1 , cioè

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta_3}(\log(f(\theta_1, \theta_3))) &= A(\theta_3) \\ \log(f(\theta_1, \theta_3)) &= B(\theta_3) + C(\theta_1), \end{aligned}$$

dove $B(\theta_3)$ è una primitiva di $A(\theta_3)$.

Notiamo ora che $f(\theta, \theta) = 1$ in quanto tanto calore viene rilasciato quanto viene assorbito se le sorgenti sono alla stessa temperatura.

Segue che $\log(f(\theta, \theta)) = 0$, cioè $B(\theta) = -C(\theta)$.

$$\log(f(\theta_1, \theta_3)) = B(\theta_3) - B(\theta_1) \implies f(\theta_1, \theta_3) \stackrel{g(\theta)=e^{B(\theta)}}{=} \frac{g(\theta_3)}{g(\theta_1)}.$$

Possiamo dunque definire la **temperatura assoluta** come

$$T = g(\theta).$$

Tutto ciò che abbiamo detto fin'ora in termini della temperatura definita tramite gas continua ad essere valido per la temperatura assoluta.

2.3 Entropia

2.3.1 Teorema di Clausius e definizione

Lemma 2.15 (Isoterme fibrano).

Due isoterme non si incrociano

Dimostrazione.

È un altro modo di esprimere lo 0-esimo principio. □

Lemma 2.16 (Adiabatiche fibrano).

Due curve adiabatiche non si incrociano.

Dimostrazione.

Per assurdo supponiamo che due adiabatiche si incrocino. Trasformandole in un ciclo tramite una isoterma avremmo costruito una macchina che trasforma calore in lavoro senza effetti secondari, contraddicendo il secondo principio.

[DISEGNO] □

Osservazione 2.17 (Clausius per cicli di Carnot).

In un ciclo di Carnot si ha che

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Dimostrazione.

Dal teorema di Carnot (2.10) e dalla definizione di temperatura empirica sappiamo che

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L},$$

cioè

$$0 = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_C^D \frac{\delta Q}{T} \stackrel{BC \text{ e } DA \text{ adiabatiche}}{=} \oint \frac{\delta Q}{T}.$$

□

Teorema 2.18 (Teorema di Clausius).

Per un qualsiasi ciclo reversibile si ha che

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Dimostrazione.

Approssimiamo il ciclo con tanti cicli di Carnot: per i lemma (2.15) e (2.16) evitiamo problemi di double counting, per costruire l'approssimazione basta scegliere due punti sul ciclo e sostituire il tratto del ciclo che li collega con la giunzione di una adiabatica, una isoterma e poi nuovamente una adiabatica, dove le adiabatiche sono determinate dagli stati in esame e l'isoterma è scelta in modo che il lavoro compiuto non cambi⁵.

[DISEGNO] □

Corollario 2.19.

La quantità $\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{rev}$ è una funzione di stato.

Dimostrazione.

Siano α e β sono due processi reversibili da A a B . In quanto reversibili, è ben definito $\gamma = \bar{\beta}$ processo inverso di β . Per il teorema di Clausius (2.18) si ha che

$$0 = \int_{\alpha} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\alpha} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\beta} \frac{\delta Q}{T},$$

come volevasi dimostrare. □

⁵ poiché l'energia interna è una funzione di stato, garantire lo stesso lavoro automaticamente fornisce anche uguaglianze tra i calori

In luce di questo corollario è ben posta la seguente definizione:

Definizione 2.20 (Entropia).

Definiamo la **differenza di entropia** tra due stati A e B come⁶

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{rev} = S_B - S_A.$$

In forma differenziale

$$dS = \frac{\delta Q}{T}_{rev}$$

Osservazione 2.21.

Se γ è un processo che porta il sistema dallo stato A allo stato B in modo **non reversibile** allora è possibile che

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \neq S_B - S_A.$$

La differenza di entropia tra i due stati è comunque ben definita, basta scegliere un secondo cammino reversibile da A a B e calcolare l'integrale lungo quel cammino.

Osservazione 2.22.

Se A e B sono stati sulla stessa adiabatca

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{adiab.} = 0.$$

Se l'adiabatca in questione è reversibile allora $S_A = S_B$.

Se l'adiabatca non è reversibile l'entropia potrebbe cambiare.

Osservazione 2.23.

Per un qualsiasi ciclo (anche irreversibile), $\Delta S = 0$, in quanto è una funzione di stato.

2.3.2 Entropia globale aumenta

Proposizione 2.24 (Disuguaglianza di Clausius).

Sia Σ un ciclo che acquista una quantità di calore δQ da una sorgente a temperatura T_s e che produce una quantità di lavoro W , allora

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

dove T è la temperatura a cui lavora Σ .

Dimostrazione.

Studiamo gli effetti secondari di Σ ⁷. Consideriamo il sistema composto da Σ e una macchina di Carnot Σ' definito come segue:

Σ' assorbe un calore δQ_s dalla sorgente T_s , produce del lavoro W' e rilascia ad una temperatura T il calore δQ che riceve Σ .

[DIAGRAMMA]

⁶la notazione significa che per calcolare l'integrale scegliamo un qualsiasi processo reversibile che porta A in B .

⁷che necessariamente ci sono per il secondo principio.

Calcolando la variazione di entropia per Σ' ricaviamo che

$$0 = \Delta S = \oint \frac{\delta Q_s}{T_s} + \oint -\frac{\delta Q}{T} \iff \frac{1}{T_s} \oint \delta Q_s = \oint \frac{\delta Q}{T}.$$

Consideriamo ora le due macchine insieme e calcoliamo l'energia:

$$Q_s = \oint \delta Q_s = -(W + W').$$

Per il secondo principio si ha che la quantità sopra non è positiva⁸, dunque, sfruttando il fatto che $T_s > 0$, si ha che

$$0 \geq \frac{1}{T_s} \oint \delta Q_s = \oint \frac{\delta Q}{T}.$$

□

Teorema 2.25 (Variazione di entropia supera integrale sul percorso).

Sia γ un processo che porta lo stato A nello stato B , potenzialmente in modo irreversibile, allora

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Dimostrazione.

Sia α un processo reversibile che porta da A a B e sia β il suo processo inverso.

Per la disuguaglianza di Clausius (2.24) si ha che

$$\underbrace{\int_{\beta} \frac{\delta Q}{T}}_{=-\Delta S} + \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \implies \Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

□

Proposizione 2.26 (Secondo principio con entropia).

L'affermazione " $\Delta S \geq 0$ per sistemi isolati" è equivalente al secondo principio della termodinamica.

Dimostrazione.

Mostriamo le due implicazioni:

◁ Assumendo il secondo principio abbiamo visto che vale il teorema (2.25). Se un sistema è isolato, $\delta Q = 0$, quindi

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

⇒ Consideriamo per assurdo un processo che trasforma calore in lavoro senza altri effetti⁹. La variazione di entropia del sistema sarebbe¹⁰

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = -\frac{|Q|}{T} < 0,$$

assurdo per ipotesi.

□

⁸non possiamo convertire calore in lavoro senza altri effetti, ma possiamo convertire lavoro in calore senza problemi.

⁹Neghiamo la formulazione di Kelvin.

¹⁰il sistema perde calore per trasformarlo in lavoro, quindi il segno è negativo

Differenziale dell'entropia

Osservazione 2.27 (Differenziale dell'entropia).

Poiché U è una funzione di stato

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev},$$

dunque

$$dS = \left. \frac{\delta Q}{T} \right|_{rev} = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W - \delta W_{rev}}{T}$$

Per il teorema (2.25) si ha che $dS \geq \delta Q/T$, quindi per la forma sopra

$$\delta W \geq \delta W_{rev},$$

che è una riformulazione del teorema di Carnot (2.10) se stiamo attenti ai segni.

Osservazione 2.28.

Scriviamo le forme $\delta Q = \sum_i A_i dx_i$ e $\delta W = \sum_i X_i dx_i$.

Sappiamo che questi non sono differenziali esatti, ma possiamo moltiplicare δQ per $1/T$ e rendere quel differenziale esatto ($\delta Q/T = dS$). Questa è una manifestazione della proposizione (A.3).

Ricalcando l'osservazione (A.5) segue un'altra riformulazione del secondo principio:

Proposizione 2.29 (Secondo principio, formulazione di Caratheodory).

Vicino ad ogni punto di equilibrio esistono infiniti punti non raggiungibili con adiabatiche reversibili.

Dimostrazione.

NON DATA

□

Osservazione 2.30.

Se consideriamo una adiabatca reversibile $\delta Q = 0$, gli stati vengono divisi in due regioni. In una regione troviamo punti raggiungibili tramite adiabatiche irreversibili, nell'altra troviamo punti irraggiungibili da qualsiasi adiabatca.

2.3.3 Sistema, Ambiente ed Entropia

Osservazione 2.31.

Un processo è reversibile se e solo se $\Delta S_{globale} = 0$.

L'entropia può variare per due motivi:

1. scambio di calore tra temperature diverse (causa *esterna*)
2. sono presenti attriti (causa *interna*)

Esempio 2.32 (Sistema e sorgente).

Consideriamo un universo formato unicamente da una sorgente a temperatura T_s e un sistema che assorbe un calore Q .

1. Supponiamo che il sistema non contenga attriti, cioè $\Delta S_{sist}^{(int)} = 0$.
Per definizione di sorgente $\Delta S_{sorg} = -Q/T_s$, mentre

$$\Delta S_{sist}^{(ext)} \geq \int \frac{\delta Q}{T} \stackrel{T_s \geq T}{\geq} \frac{Q}{T_s}.$$

2. Supponiamo che il sistema compia solo scambi di calore reversibili (cioè $\Delta S_{sorg} + \Delta S_{sist}^{(ext)} = 0$), allora

$$\Delta S_{sorg} = \frac{Q}{T_s}, \quad \Delta S_{sist}^{(ext)} = -\frac{Q}{T_s}, \quad \Delta S_{sist}^{(int)} \geq 0.$$

Osservazione 2.33 (Cicli irreversibili).

Se un sistema fa un ciclo in modo irreversibile allora l'ambiente NON PUÒ aver fatto un ciclo in quanto altrimenti l'entropia non sarebbe aumentata.

Capitolo 3

Introduzione al Calore

3.1 Modalità di trasferimento di calore

Il trasferimento di calore, cioè di energia derivante da una differenza di temperatura, avviene in tre modi: conduzione, convezione ed irraggiamento.

3.1.1 Conduzione

Parliamo di **conduzione** quando il trasferimento di calore avviene per contatto ma senza scambio di materia (attraverso una parete diatermica).

Empiricamente riscontriamo

Fatto 3.1 (Legge di Fourier).

Vale la relazione

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{\Delta t} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta X},$$

dove T è la temperatura, X è la distanza tra i punti tra cui stiamo calcolando la differenza di temperatura, A è l'area ortogonale alla direzione lungo la quale si propaga il calore e κ è una costante detta **conducibilità termica**.

L'unità di misura della conducibilità termica è

$$[\kappa] = \frac{W}{mK} \approx \begin{cases} 10^2 & \text{metalli} \\ 0.1 & \text{gas} \end{cases}.$$

Possiamo precisare la legge di Fourier introducendo la **corrente di calore** \vec{J}_Q . La legge assume la forma

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T.$$

Concentrandosi su uno dei sistemi possiamo scrivere

$$\boxed{\delta Q = cm\delta T}$$

dove m è la massa e c è il **calore specifico**.

Possiamo calcolare il calore totale che entra dentro una superficie per unità di tempo come

$$\int_V c \frac{\partial T}{\partial t} \rho dV = \frac{1}{\Delta t} \int_{\partial V} \delta Q = - \int_{\partial V} \vec{J}_Q \cdot \vec{d\Sigma} \stackrel{\text{T.Div.}}{=} - \int_V \nabla \cdot \vec{J}_Q dV = \int_V \kappa \nabla^2 T dV.$$

Ricaviamo dunque

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c} \nabla^2 T}$$

Questa è la famosa *equazione del calore*.

3.1.2 Convezione

Parliamo di **convezione** quando il trasferimento di calore avviene tramite lo spostamento di materia.

La formula rilevante in questo caso è

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{\Delta t} = h \Delta T,$$

dove h è il **coefficiente convettivo**.

3.1.3 Irraggiamento

Parliamo di **irraggiamento** quando un corpo semplicemente emette energia come radiazione.

La formula rilevante in questo caso è

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{\Delta t} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4),$$

dove T_0 è la temperatura dell'ambiente, σ è una costante uguale per tutti i materiali e ε dipende dai materiali.

Capitolo 4

Sistemi idrostatici

Definiamo informalmente un sistema idrostatico come un sistema termodinamico determinato da pressione, volume e temperatura.

Definizione 4.1 (Principali processi quasistatici per sistemi idrostatici).

Un processo si dice

- **isotermo** se T resta costante,
- **isobaro** se p resta costante,
- **isocore** se V resta costante o
- **adiabatico** se non avviene scambio di calore.

4.1 Differenziale di volume

Definizione 4.2 (Coefficiente di espansione volumetrica).

Definiamo il **coefficiente di espansione volumetrica** come

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = -\frac{m}{V} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} \Big|_p = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \Big|_p.$$

L'unità di misura è $[\alpha] = \text{K}^{-1}$.

Definizione 4.3 (Compressibilità isoterma).

Definiamo la **compressibilità isoterma** come

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T.$$

L'unità di misura è $[\beta_T] = \text{Pa}^{-1}$.

L'inversa $k_T = 1/\beta_T$ è detta **modulo di compressibilità isoterma**.

Riportiamo alcuni valori di α e β_T per dare una intuizione sui valori tipici¹

¹il Sitall è materiale fatto apposta per avere coefficiente di espansione volumetrica piccolo

Materiale	α [K ⁻¹]	β_T [Pa ⁻¹]
Acqua	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-10}$
Diamante	$3 \cdot 10^{-6}$?
Sitall	$\leq 10^{-7}$?
Sabbia	?	$\sim 10^{-8}$
Mercurio	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-11}$
Rame	?	$7.2 \cdot 10^{-12}$

Osservazione 4.4.

Non è necessario battezzare $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$ in quanto per la proprietà ciclica (A.1)

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{\alpha}{\beta_T}.$$

Osservazione 4.5 (Relazione differenziale tra α e β_T).

Per il teorema di Schwarz si ha che

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} = \left. \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial \beta_T}{\partial T} \right|_p.$$

Osservazione 4.6 (Differenziale del volume).

Dalle definizioni date segue che

$$dV = \alpha V dT - \beta_T V dp.$$

Proposizione 4.7 (Differenziale della pressione).

Si ha che

$$dp = \frac{\alpha}{\beta_T} dT - \frac{1}{\beta_T V} dV.$$

Dimostrazione.

Osserviamo che

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \stackrel{(A.1)}{=} - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{\alpha}{\beta_T},$$

dunque ricaviamo

$$dp = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV = \frac{\alpha}{\beta_T} dT - \frac{1}{\beta_T V} dV.$$

□

Corollario 4.8.

In una trasformazione isocora $\Delta p = \frac{\alpha}{\beta_T} \Delta T$.

Osservazione 4.9 (Differenziale logaritmico nel volume).

Spesso tornerà comodo ricordare il seguente sviluppo differenziale

$$d \log V = \frac{1}{V} dV = \alpha dT - \beta_T dp$$

Dimostrazione.

Segue calcolando:

$$\frac{1}{V} dV = \frac{1}{V} \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \right) = \alpha dT - \beta_T dp$$

□

4.2 Lavoro per sistema idrostatico

Immaginiamo di comprimere un sistema idrostatico come in figura
[FIGURA]

Se spingiamo molto lentamente possiamo con buona approssimazione supporre che il processo sia quasistatico, dunque $F = pA$. Segue che

$$\delta W = Fdx = pAdx$$

Se il sistema in questione è un gas ideale allora

$$\delta W = p(-dV) = -pdV$$

Il lavoro totale per passare da uno stato A ad uno stato B diventa

$$W = - \int_A^B p(V, T) dV,$$

ma p come cambia al variare di V ? Dipende dal tipo di processo.

[QUALCHE GRAFICO]

Questo mostra in particolare che il lavoro non è una funzione di stato.

4.3 Capacità termica

Definizione 4.10 (Capacità termica).

Definiamo la **capacità termica** come²

$$C = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta T}.$$

L'unità di misura è $[C] = \text{J/K}$.

La **capacità termica molare** è data da $c = C/n$.

Il **calore specifico** è dato da C/m .

Definizione 4.11 (Termometro e Termostato).

Un **termostato** è un oggetto ideale con capacità termica infinita³.

Un **termometro** è un oggetto ideale con capacità termica nulla⁴.

Osservazione 4.12.

Possiamo scrivere la capacità termica in termini di U , V , p e T come segue:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \frac{dV}{dT}$$

Dimostrazione.

Sviluppando dU troviamo

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

da cui

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

Ora possiamo “dividere” per dT e trovare la tesi. \square

²Nota che NON è una derivata in quanto Q non è una funzione di stato, quindi in particolare non è una funzione di T

³intuitivamente è un sistema grande a sufficienza in modo che anche se viene aggiunto calore, la temperatura non cambia.

⁴intuitivamente è un sistema piccolo a sufficienza in modo da poter trascurare gli scambi di calore.

Definizione 4.13 (Capacità termica a volume/pressione costante).

Definiamo la **capacità termica a volume** (resp. **pressione**) **costante** come le due seguenti quantità

$$C_V = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) V\alpha$$

Osservazione 4.14 (Disuguaglianza tra capacità termiche).

Vale sempre $C_p > C_V$.

Osservazione 4.15.

In un gas generale

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = \frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p$$

4.3.1 Processi politropici

Possiamo generalizzare i quattro tipi di processi principali come segue:

Definizione 4.16 (Processo politropico).

Un processo è **politropico** se la capacità termica è costante.

Proposizione 4.17 (Curve per processi politropici).

Considerando un processo politropico relativo ad un gas ideale e definiamo

$$\delta = \frac{C_p - C}{C_V - C},$$

allora seguendo questo processo si ha che $pV^\delta = \text{cost.}$

Dimostrazione.

Poiché $\delta Q = C dT = C_V dT + p dV = C_p dT - V dp$ ricaviamo che

$$-\frac{V}{C - C_p} dp = dT = \frac{p}{C - C_V} dV,$$

da cui

$$-\frac{V}{p} \frac{dp}{dV} = \frac{C_p - C}{C_V - C} = \delta.$$

Questa espressione restituisce una equazione differenziale

$$-\frac{dp}{p} = \delta \frac{dV}{V},$$

la cui soluzioni hanno la forma voluta. □

Possiamo interpretare processi isocori, isobari, isotermini e adiabatici come processi politropici:

Processo	Isocoro	Isobaro	Isotermino	Adiabatico
δ	∞	0	1	$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

4.4 Potenziali termodinamici

4.4.1 Energia interna ed entropia

Osservazione 4.18 (Differenziali).

Osserviamo che

$$TdS = \delta Q|_{rev} = dU - \delta W|_{rev} = dU + pdV,$$

dunque

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

Osservazione 4.19.

NOTA BENE: Questo sembra un altro modo di scrivere il primo principio $dU = \delta Q + \delta W$, ma se il processo non è reversibile allora non è detto che $pdV = \delta W$.

Proposizione 4.20 (Equazione di Helmholtz).

Vale la seguente identità

$$\boxed{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = T^2 \left. \frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right|_V}$$

Dimostrazione.

Sviluppiamo il differenziale dell'entropia

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \right) + \frac{p}{T} dV.$$

Poiché dS è un differenziale esatto, le derivate incrociate devono coincidere:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \right) \Big|_V \\ \frac{1}{T^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \\ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T &= T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p. \end{aligned}$$

□

Osservazione 4.21.

Osserviamo che

$$dU = \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V}_{=C_V} dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV,$$

quindi la formula di Helmholtz misura “quanto un gas non è ideale” (ricordiamo (4.15))

Osservazione 4.22.

Se $dU = 0$ allora

$$dT = -\frac{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T}{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V} dV = \frac{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U}{\left. \frac{\partial T}{\partial T} \right|_U} dV \stackrel{(4.20)}{=} \frac{1}{C_V} \left(p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right) dV.$$

Questa identità può essere interpretata come test per Gas ideali, basta capire se $T \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V$ coincide con $\frac{nRT}{V}$.

Osservazione 4.23.

Valgono le seguenti identità

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, \quad C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p, \quad \gamma = \frac{\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S}{\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_p} = \frac{\beta_T}{\beta_S}$$

Dimostrazione.

ESERCIZIO

□

4.4.2 Entalpia

Definizione 4.24 (Entalpia).

L'entalpia in un gas è definita da⁵

$$H = U + pV.$$

Osservazione 4.25.

L'entalpia è ottenuta da U come trasformazione di Legendre:

Consideriamo $U(S, V)$ e cambiamo la coordinata V in $-p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$, che possiamo fare ponendo $H(S, p) = U - (-pV) = U + pV$.

Osservazione 4.26 (Differenziale dell'entalpia).

Il differenziale di H è dato da

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp \stackrel{\text{se reversibile}}{=} \delta Q + V dp$$

oppure da

$$dH = dU + p(\alpha V dT - \beta_T V dp) + V dp = dU + p\alpha V dT + V(1 - \beta_T p) dp.$$

Corollario 4.27.

Valgono le seguenti identità

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = C_p.$$

Dimostrazione.

Le prime due seguono immediatamente da $dH = T dS + V dp$, mentre l'ultima segue sviluppando la definizione di C_p :

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right|_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p.$$

□

Definizione 4.28 (Coefficiente di Joule-Thomson).

Definiamo il **coefficiente di Joule-Thomson** come

$$\mu_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H.$$

Fatto 4.29.

Per ogni gas esiste una temperatura, detta **temperatura di inversione**, tale che sotto questa temperatura $\mu_{JT} > 0$

⁵cioè l'energia interna sommata al "lavoro necessario per portare il volume da 0 a V a pressione costante".

4.4.3 Energia libera di Helmholtz e Gibbs

Diamo un nome alle rimanenti trasformazioni di Legendre di U :

Definizione 4.30 (Energia libera di Helmholtz).

Dall'energia interna cambiamo S in $\frac{\partial U}{\partial S}\big|_V = T$, definendo $F = U - TS$, detta **energia libera di Helmholtz**. Osserviamo che

$$dF = -SdT - pdV.$$

Osservazione 4.31.

L'energia libera di Helmholtz ci permette di ricavare il “massimo lavoro estraibile tra due stati”.

Dimostrazione.

Per il secondo principio $Q/T \leq \Delta S$, dunque

$$W = \Delta U - Q \geq \Delta U - T\Delta S = \Delta F,$$

cioè il lavoro che può fare il sistema ($-W$) è al massimo $-\Delta F$. \square

Osservazione 4.32.

Si ha che

$$\frac{\partial F}{\partial T}\bigg|_V = -S, \quad \frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_T = -p.$$

Definizione 4.33 (Energia libera di Gibbs).

Dall'entalpia cambiamo S in $\frac{\partial H}{\partial S}\big|_p = T$, definendo $G = H - TS = U + pdV - TS = F + pV$, detta **energia libera di Gibbs**. Osserviamo che

$$dG = -SdT - Vdp.$$

Osservazione 4.34.

Si ha che

$$\frac{\partial G}{\partial p}\bigg|_T = V, \quad \frac{\partial G}{\partial T}\bigg|_p = -S.$$

Proposizione 4.35 (Secondo principio per energia libera di Gibbs).

Se T e p sono costanti l'energia libera di Gibbs tende a diminuire.

Dimostrazione.

Per il secondo principio $TdS - \delta Q \geq 0$. Sviluppando δQ troviamo

$$TdS - dU - pdV \geq 0.$$

Se p è costante allora $dH = dU + pdV$, quindi in tal caso

$$TdS - dH \geq 0$$

Se ora T resta costante si ha che $dG = dH - TdS$, cioè

$$dG \leq 0.$$

Segue dunque che se T e p sono costanti, G tende a diminuire. \square

Proposizione 4.36 (Relazioni di Maxwell).

Valgono anche le equazioni

$$\frac{\partial T}{\partial V}\bigg|_S = -\frac{\partial p}{\partial S}\bigg|_V, \quad \frac{\partial T}{\partial p}\bigg|_S = \frac{\partial V}{\partial S}\bigg|_p, \quad \frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_T = \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V, \quad \frac{\partial S}{\partial p}\bigg|_T = -\frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_p.$$

Dimostrazione.

Derivano dall'eguagliare derivate seconde delle energie che abbiamo definito. In ordine le quattro equazioni sono uguali a

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}, \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}, \quad -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}.$$

□

Osservazione 4.37 (Jacobiano $p, V - T, S$).

Possiamo derivare le relazioni di Maxwell anche constatando che

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1.$$

Dimostrazione.

Mostriamo che l'identità vale e poi ricaviamo le relazioni da essa.

$dPdV = dTdS$ Per il primo principio

$$dU = TdS - PdV \rightsquigarrow 0 = d^2U = dTdS - dPdV,$$

segue dunque per unicità della scrittura in base che lo Jacobiano in esame vale 1.

Relazioni Ricaviamo la prima, le altre seguono in modo analogo

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \left(\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} \right)^{-1} \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)} = -\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V.$$

□

4.4.4 Riassunto

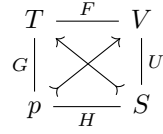
Riassumiamo il comportamento di queste quantità nella seguente tabella:

Energia	Definizione	Differenziale	Rel. Maxwell
Interna	$\Delta U = Q + W$	$+TdS - p dV$	$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right _S = -\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right _V$
Entalpia	$H = U + pV$	$+TdS + Vdp$	$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right _S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right _p$
Helmholtz	$F = U - TS$	$-SdT - p dV$	$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right _T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _V$
Gibbs	$G = U + pV - TS$	$-SdT + Vdp$	$-\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right _T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _p$

Mettendo a confronto energia interna ed entalpia troviamo ulteriori similitudini:

Argomento	Energia interna	Entalpia
Espansione	libera di Joule	di Joule-Thompson
Quanto non ideale?	$\mu_J = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right _U$	$\mu_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right _H$
Differenziale reversibile	$dU = \delta Q - pdV$	$dH = \delta Q + Vdp$
C. di Esp. Termica	$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V$	$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right _p$
Su isocora	$\Delta U = Q$	$\Delta H = Q$
Su adiabatica	$\Delta U = -\int pdV$	$\Delta H = \int Vdp$
In gas ideale	$\Delta U = \int c_V dT$	$\Delta H = \int c_p dT$

Per ricordare le varie derivate parziali può essere utile il **diagramma di Konis-Born**



I due vertici di uno stesso lato contengono le variabili che appaiono nei differenziali mentre le diagonali indicano il valore della derivata dell'energia di un dato lato per la variabile del vertice. Il verso delle diagonali indica il segno di queste derivate, quindi per esempio per il lato destro ricaviamo

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

Le due coppie di lati opposti corrispondono ognuna a due relazioni di Maxwell. Per capire i segni basta considerare i due triangoli che si formano scegliendo uno degli altri lati e completando con le due diagonali, per esempio la relazione

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V$$

si può leggere associando al membro di sinistra il triangolo TVS e a quello di destra il triangolo pSV .

4.5 Sistemi aperti di gas

Per sistemi di gas aperto

$$\Delta U = Q + W + \Delta U_{materia},$$

o in forma differenziale

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

dove μ è il **potenziale chimico**.

Osservazione 4.38.

Valgono le identità differenziali

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n} = -p, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V} = \mu.$$

Capitolo 5

Gas e Gas ideali

5.1 Definizioni e legge dei gas perfetti

Definizione 5.1 (Mole).

Una **mole di una sostanza** corrisponde a $6.02 \cdot 10^{23}$ particelle di quella sostanza. La costante è detta **numero di Avogadro** e la indichiamo con N_a .

Definizione 5.2 (Densità).

Definiamo la **densità** come

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Osservazione 5.3.

Il differenziale della densità è

$$d\rho = -\frac{m}{V^2}dV.$$

Definizione 5.4 (Condizioni standard).

Un gas è in **condizioni standard (STP)** se è alla temperatura di 0°C e alla pressione di $1 \text{ atm} = 101.3245 \text{ kPa}$.

Per i gas ideali valgono le seguenti leggi:

Fatto 5.5 (Legge di Boyle).

Se T è costante

$$V \propto \frac{1}{p}$$

Fatto 5.6 (Legge di Charles).

Se p è costante

$$V \propto (1 + \alpha T)$$

Fatto 5.7 (Legge di Gay-Lussac).

Se V è costante

$$p \propto T$$

Fatto 5.8 (Legge di Avogadro).

Se p e T sono fissate, tutti i gas occupano lo stesso volume se consistono della stessa quantità di materia, in particolare

$$V \propto n.$$

Una mole di gas in condizioni standard occupa un volume di 22.4ℓ (litri).

Combinando le leggi appena citate arriviamo alla **legge dei Gas perfetti**

$$pV = nRT$$

dove p è la pressione, V è il volume, n è il numero di moli, T è la temperatura e R è la **costante fondamentale dei gas** e vale $8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$.

Definizione 5.9 (Costante di Boltzmann).

Definiamo la **costante di Boltzmann** k_b in modo tale che

$$R = N_a k_b.$$

5.2 Coefficiente di espansione volumetrica e compressibilità isoterma

Proposizione 5.10 (α e β_T per gas ideali).

Se il sistema in esame è un gas ideale valgono le seguenti identità:

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \beta_T = \frac{1}{p}.$$

Dimostrazione.

Segue calcolando:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial(nRT/p)}{\partial T} \right|_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T},$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial(nRT/p)}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{V} nRT \frac{1}{p^2} = -\frac{1}{p}.$$

□

5.3 Capacità termica

Definizione 5.11 (Coefficiente di Joule).

Definiamo il **coefficiente di Joule** come

$$\mu_J = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U$$

Fatto 5.12 (In gas ideale l'energia interna dipende solo dalla temperatura).

In un gas ideale U dipende solo da T .

Esperimento: Espansione libera adiabatica di Joule.

Consideriamo un contenitore adiabatico separato internamente da una parete adiabatica. In uno dei due volumi si trova un gas ideale, il secondo è vuoto.

[DISEGNO]

Improvvisamente eliminiamo la parete interna e lasciamo che il gas si espanda¹.

Chiaramente $Q = W = 0$ in quanto il vuoto non subisce/effettua lavoro e non scambia calore, dunque $\Delta U = 0$.

¹notiamo che questo NON è un processo quasistatico.

Segue che $\mu_J = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U = \frac{dT}{dV}$ e Joule ha misurato che in queste circostanze la seconda è nulla, dunque

$$0 = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U \stackrel{(A.1)}{=} - \left(\left. \frac{\partial V}{\partial U} \right|_T \right)^{-1} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right)^{-1} = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \frac{1}{C_V},$$

in particolare $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$.

Poiché in un gas ideale p è determinata da V e T , $U = U(V, T)$. Per quanto appena detto U non dipende da V , quindi dipende solo da T . \square

Corollario 5.13.

In un gas ideale, a prescindere dal tipo di processo,

$$\boxed{dU = C_V dT}$$

Dimostrazione.

Ricordiamo che

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V,$$

ma poiché U non dipende da V possiamo scrivere

$$C_V = \frac{dU}{dT},$$

che è la tesi. \square

Proposizione 5.14 (Relazione di Mayer).

Per gas ideali si ha che $c_p - c_V = R$, o equivalentemente $C_p - C_V = nR$.

Dimostrazione.

Ricordiamo (5.10) che per gas ideali $\alpha = T^{-1}$. Poiché U dipende solo da T si ha che

$$0 = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \stackrel{(4.15)}{=} \frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p,$$

da cui

$$C_p - C_V = pV\alpha = \frac{nRT}{T} = nR.$$

\square

Notazione 5.15.

Denotiamo il rapporto $\frac{C_V}{C_p} = \frac{c_V}{c_p}$ con γ .

Fatto 5.16 (Calore specifico a volume costante in funzione dei gradi di libertà).

In un gas ideale

$$C_V = \frac{\nu}{2} nR$$

dove ν è il **numero di gradi di libertà**.

Osservazione 5.17.

Per un gas ideale monoatomico $\nu = 3$, mentre per un gas biatomico $\nu = 5$.

Segue che

$$c_V^{mono} = \frac{3}{2} R \approx 12.47 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}, \quad c_V^{bi} = \frac{5}{2} R \approx 20.74 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}.$$

Da queste scritture segue anche che

$$c_p^{mono} = \frac{5}{2}R, \quad \gamma^{mono} = \frac{5}{3}, \quad c_p^{bi} = \frac{7}{2}R, \quad \gamma^{bi} = \frac{7}{5}.$$

Osservazione 5.18 (L'aria è un gas ideale biatomico).

L'aria è composta principalmente da particelle biatomiche (O_2 e N_2).

Proposizione 5.19 (Calore infinitesimale con capacità).

Per gas ideali valgono le seguenti equazioni

$$1. \delta Q = C_V dT + p dV$$

$$2. \delta Q = C_p dT - V dp.$$

Dimostrazione.

Mostriamo i due punti:

[1] Ricordiamo la relazione

$$\delta Q = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_V}_{=C_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_T + p \right) dV,$$

da cui, usando il fatto che $\frac{\partial U}{\partial V}\big|_T = 0$, troviamo che $\delta Q = C_V dT + p dV$.

[2] Osserviamo che il differenziale di $pV = nRT$ è

$$nR dT = p dV + V dp,$$

da cui sfruttando la relazione precedente

$$\delta Q = C_V dT + p dV = (C_V + nR) dT - V dp \stackrel{(5.14)}{=} C_p dT - V dp.$$

□

Osservazione 5.20.

Osservando la prima equazione ricaviamo nuovamente che δQ non è un differenziale, infatti se lo fosse avremmo il seguente assurdo:

$$0 = \frac{\partial C_V}{\partial V}\bigg|_T = \frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_V = \frac{nR}{V} \neq 0.$$

5.4 Energia interna, lavoro e calore

In questa sezione calcoliamo lavoro, calore e variazione di energia interna per i tipi principali di processi quasistatici.

Notiamo che $\Delta U = nc_V \Delta T$ in ogni circostanza in quanto U non dipende da V .

5.4.1 Isobara

Proposizione 5.21 (Energie per isobara).

Per una trasformazione isobara valgono le seguenti identità:

$$W = -nR\Delta T, \quad Q = nc_p\Delta T, \quad \Delta U = nc_V\Delta T.$$

Dimostrazione.

Calcoliamo:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV \stackrel{\text{isobara}}{=} -p\Delta V \stackrel{\text{gas ideale}}{=} -nR\Delta T \\ Q \stackrel{\text{isobara}}{=} \int_{T_i}^{T_f} nc_p dT &= nc_p\Delta T \\ \Delta U = Q + W &= n(c_p - R)\Delta T = nc_V\Delta T. \end{aligned}$$

□

5.4.2 Isocora

Proposizione 5.22 (Energie per isocora).

Per una trasformazione isocora valgono le seguenti identità:

$$W = 0, \quad Q = nc_V\Delta T, \quad \Delta U = nc_V\Delta T.$$

Dimostrazione.

Calcoliamo:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV \stackrel{V_i=V_f}{=} 0 \\ Q \stackrel{\text{isocora}}{=} \int_{T_i}^{T_f} nc_V dT &= nc_V\Delta T \\ \Delta U = Q + W &= nc_V\Delta T. \end{aligned}$$

□

5.4.3 Isoterma

Proposizione 5.23 (Energie per isoterma).

Per una trasformazione isoterma valgono le seguenti identità:

$$W = -nRT \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right), \quad Q = nRT \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right), \quad \Delta U = 0.$$

Dimostrazione.

Poiché stiamo considerando un gas ideale

$$\Delta U = nc_V\Delta T \stackrel{\text{isoterma}}{=} 0.$$

Per il primo principio si ha $Q = -W$, quindi per concludere basta calcolare il lavoro.

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \stackrel{\text{gas ideale}}{=} -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = -nRT \log\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

□

5.4.4 Adiabatica

Proposizione 5.24 (Equazione di stato per adiabatica).

Poniamo $\gamma = c_p/c_V$. Si ha che pV^γ è costante seguendo un processo adiabatico.

Dimostrazione.

Poiché il sistema in esame è un gas ideale valgono le seguenti uguaglianze

$$0 \stackrel{\text{adiabatica}}{=} \delta Q = dU - \delta W \stackrel{\text{gas ideale}}{=} nc_V dT + pdV = \frac{nc_V}{nR} d(pV) + pdV.$$

Segue che

$$-\frac{c_V V}{R} dp = \left(\frac{pc_V + pR}{R} \right) dV \stackrel{(5.14)}{=} \frac{pc_p}{R} dV,$$

da cui

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

Integrando troviamo

$$-\log p + \text{Const.} = \gamma \log V \iff \log pV^\gamma = \text{Const.} \iff pV^\gamma = e^{\text{Const.}}$$

che è quello che volevamo mostrare. □

Osservazione 5.25.

Si ha che

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

Dimostrazione.

Per definizione di γ

$$c_v = \frac{c_p}{\gamma} \stackrel{(5.14)}{=} \frac{R + c_v}{\gamma},$$

dunque

$$\gamma c_v = c_v + R$$

e la tesi segue. □

Proposizione 5.26 (Energie per adiabatica).

Per una trasformazione adiabatica valgono le seguenti identità:

$$W = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}, \quad Q = 0, \quad \Delta U = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}.$$

Dimostrazione.

Poiché il processo è adiabatico, $Q = 0$. Segue per il primo principio che $\Delta U = W$.

Dato che stiamo considerando un gas ideale

$$\Delta U = nc_V \Delta T = n \frac{R}{\gamma - 1} \Delta T = \frac{1}{\gamma - 1} \Delta(pV) = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}.$$

□

Osservazione 5.27.

Potevamo ricavare energia e lavoro anche sfruttando la relazione

$$pV^\gamma = p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma,$$

ma avendola ricavata come sopra sappiamo che l'espressione è **valida anche per processi adiabatici NON quasistatici**.

5.5 Ciclo di Carnot per Gas ideali

Proposizione 5.28 (Efficienza del ciclo di Carnot).

L'efficienza di un ciclo di Carnot per gas ideali tra le temperature T_H e T_L è data da

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}.$$

Dimostrazione.

Calcoliamo che quantità coinvolte:

$$|Q_H| = Q_{AB} \stackrel{\text{isoterma.}}{=} -W_{AB} = \int_A^B p dV = nRT_H \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0$$

$$|Q_L| = -Q_{CD} \stackrel{\text{isoterma.}}{=} W_{CD} = -\int_C^D p dV = nRT_L \log\left(\frac{V_C}{V_D}\right),$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L \log(V_C/V_D)}{T_H \log(V_B/V_A)} = 1 - \frac{T_L}{T_H},$$

dove nell'ultimo conto abbiamo usato le equazioni per le adiabatiche:

$$\left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_L}{T_H}, \quad \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_H}{T_L} \implies \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}.$$

□

Osservazione 5.29 (Efficienza massima).

Poiché il ciclo di Carnot è reversibile, per il teorema di Carnot (2.10) il valore

$$1 - \frac{T_L}{T_H}$$

è la massima efficienza possibile per un qualsiasi ciclo reversibile che agisce tra due sorgenti alle temperature indicate.

Osservazione 5.30 (Coefficiente di prestazione massimo per gas ideale).

Per quanto detto il coefficiente di prestazione massimo è

$$\frac{1 - \eta_{Carnot}}{\eta_{Carnot}} = \frac{T_L}{T_H - T_L}.$$

Se $T_L = 4^\circ\text{C}$ e $T_H = 20^\circ\text{C}$ (caso tipico del frigorifero casalingo) allora $COP_{max} \approx 17.3$. Tipicamente $COP \approx 4$.

Osservazione 5.31 (Massima efficienza di una pompa di calore realizzata con gas ideale).

Per una pompa di calore, la massima efficienza è data da

$$\frac{T_H}{T_H - T_L}.$$

5.6 Potenziali termodinamici

Il calore scambiato per trasformazioni reversibili nei gas ideali si può sviluppare in

$$\delta Q|_{rev} = dU + pdV = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV,$$

da cui

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV.$$

Proposizione 5.32 (Entropia per gas ideali).

Valgono le seguenti espressioni:

$$\begin{aligned} S_B - S_A &= C_V \log \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \\ &= C_V \log \left(\frac{p_B V_B^\gamma}{p_A V_A^\gamma} \right) \\ &= nc_p \log \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - nR \log \left(\frac{p_B}{p_A} \right) \end{aligned}$$

Dimostrazione.

Ricaviamo le tre formulazioni:

- Integrando $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$ troviamo la prima espressione.
- Sfruttando la proporzionalità $\frac{T_B}{T_A} = \frac{p_B V_B}{p_A V_A}$ possiamo rielaborare la prima forma come segue

$$\begin{aligned} S_B - S_A &= C_V \log \left(\frac{p_B}{p_A} \right) + (C_V + nR) \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = \\ &= C_V \log \left(\frac{p_B}{p_A} \right) + C_p \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = \\ &= C_V \left(\log \left(\frac{p_B}{p_A} \right) + \log \left(\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^\gamma \right) \right) = \\ &= C_V \log \left(\frac{p_B V_B^\gamma}{p_A V_A^\gamma} \right), \end{aligned}$$

ricavando la seconda espressione.

- Ricordiamo che $\delta Q = nc_p dT - V dp$. Dividendo per T e poi integrando² ricaviamo

$$S_B - S_A = nc_p \log \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - nR \log \left(\frac{p_B}{p_A} \right).$$

□

Osservazione 5.33.

Se ci spostiamo lungo una adiabatca reversibile, dalla seconda formula ricaviamo $\Delta S = 0$ come ci aspettiamo.

Proposizione 5.34 (Entropia in gas ideali per processi standard).

Valgono le seguenti espressioni:

²stiamo usando che $-V/T = -nR/p$.

$$\boxed{\text{Isocora}} \quad \Delta S = nc_V \log \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \rightsquigarrow dS = nc_V \frac{dT}{T},$$

$$\boxed{\text{Isobara}} \quad \Delta S = nc_p \log \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \rightsquigarrow dS = nc_p \frac{dT}{T}.$$

$$\boxed{\text{Isoterma}} \quad \Delta S = nR \log \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = -nR \log \left(\frac{p_B}{p_A} \right).$$

Dimostrazione.

Basta applicare le espressioni trovate (5.32). □

[DESCRIVI L'ESPERIMENTO Espansione di Joule-Thompson]

Per gas ideali

Nel caso dei gas ideali si ha che

$$dH = dU + pdV + Vdp = C_V dT + d(pV) = n(c_V + R)dT = nc_p dT.$$

Osservazione 5.35.

Poiché nei gas ideali U dipende solo da T e $pV = nRT$, si ha che anche H dipende solo da T per gas ideali. Segue che possiamo testare se un gas è ideale verificando se $\mu_{JT} = 0$ o meno.

Capitolo 6

Transizione di fase

Generalmente transizioni di stato avvengono per p e T costanti, quindi la forma di energia più utile da considerare è l'energia libera di Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Poiché $dG = -SdT - Vdp$, si ha che se p e T restano costanti allora $\Delta G = 0$, cioè

$$T\Delta S = \Delta H.$$

6.1 Equazione di stato dei gas reali

Cosa può contribuire a negare l'approssimazione di gas ideale?

- **Interazione attrattiva tra particelle:** Una particella vicino al bordo è attratta dalle particelle più interne, dunque la pressione interna al gas è più grande di quella misurata

$$p_{real} = p + a \frac{n^2}{V^2}.$$

- **Volume occupato dalle particelle:** Le particelle in genere occupano un volume

$$V_{real} = V - bn$$

Fatto 6.1 (Legge di Van der Waals).

*In prima approssimazione l'equazione di **Van del Waals***

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT.$$

Osservazione 6.2.

Di solito a si aggira tra 10^{-2} e $10 \frac{\ell^2 \text{atm}}{\text{mol}^2}$, mentre b si aggira tra 10^{-2} e $10^{-1} \ell/\text{mol}$.

Sotto una temperatura critica, le isoterme secondo l'equazione di Van der Waals diventano cubiche con un picco e una valle, in realtà quello che succederebbe nella realtà è che raggiungiamo le condizioni per *transizioni di fase*.

6.2 Transizione tra due fasi

Chiamiamo le due fasi “liquido” e “vapore”.

Siano n_L le moli di liquido e n_V le moli di vapore.

Osservazione 6.3 (Energia libera di Gibbs molare).

Si ha che¹

$$G = G_L(p_L, T_L, n_L) + G_V(p_V, T_V, n_V) = n_L g_L(p_L, T_L) + n_V g_V(p_V, T_V)$$

dove g è l'**energia libera di Gibbs molare**.

Osservazione 6.4 (Proporzione tra le fasi).

Per conservazione della materia $n_L + n_V = n$ è costante. Se α è la proporzione di liquido, cioè $n_L = \alpha n$ e $n_V = (1 - \alpha)n$.

Possiamo riscrivere l'energia libera di Gibbs in termini di n ed α :

$$G = n\alpha g_L(p_L, T_L) + n(1 - \alpha)g_V(p_V, T_V).$$

Poiché consideriamo tutto in regime di quasi equilibrio $T_L = T_V$ e $p_L = p_V$ ². Abbiamo dunque ricavato che G dipende solo da p , T e α .

Osservazione 6.5 (Condizione di equilibrio).

Per p e T costanti sappiamo che G tende a diminuire (4.35), quindi siamo all'equilibrio se $G(\alpha)$ è minima, cioè

$$0 = \frac{\partial G}{\partial \alpha} = n g_L + 0 - n g_V \implies g_L = g_V.$$

Modelliamo una contenitore chiuso ($U = \text{cost}$, $V = \text{cost}$). In questo caso

$$V = n\alpha v_L + n(1 - \alpha)v_V$$

$$U = n\alpha u_L + n(1 - \alpha)u_V$$

$$S = n\alpha s_L + n(1 - \alpha)s_V$$

All'equilibrio $0 = dV = dU = dS = dn$.

$$\begin{aligned} 0 = dU + pdV - TdS = \\ = n\alpha(du_L + pdv_L - Tds_L) + n(1 - \alpha)(du_V + pdv_V - Tds_V) + \\ + (d\alpha(u_L + pv_L - Ts_L) - d\alpha(u_V + pv_V - Ts_V))n \end{aligned}$$

Per essere all'equilibrio le tre parentesi sono nulle, dunque

$$u_L + pv_L - Ts_L = u_V + pv_V - Ts_V,$$

cioè evidenziando le moli

$$\underbrace{\frac{U_L}{n_L} + p\frac{V_L}{n_L} - T\frac{S_L}{n_L}}_{=\frac{G_L}{n_L}} = \underbrace{\frac{U_V}{n_V} + p\frac{V_V}{n_V} - T\frac{S_V}{n_V}}_{=\frac{G_V}{n_V}},$$

ovvero

$$g_L = g_V.$$

¹nell'ultima uguaglianza abbiamo usato il fatto che l'energia è una grandezza estensiva.

²le pressioni sono le stesse perché c'è equilibrio meccanico.

6.3 Caso generale

Consideriamo N componenti³ e F fasi. Sia $n_k^{(i)}$ il numero di moli della componente i nella fase k .

Osserviamo che

$$G = \sum_{k \in \{1, \dots, F\}} G_k(T, p, (n_k^{(i)})_{i \in \{1, \dots, N\}}),$$

cioè a priori G dipende da $NF + 2$ variabili.

Proposizione 6.6 (Regola delle fasi di Gibbs).

Il numero di gradi di libertà è

$$\nu = 2 + N - F.$$

Questa è la **regola delle fasi (di Gibbs)**.

Dimostrazione.

Consideriamo due fasi (a e b) e la transizione dalla fase a alla fase b :

$$\begin{cases} n_a^{(i)} \rightarrow n_a^{(i)} - \delta n^{(i)} \\ n_b^{(i)} \rightarrow n_b^{(i)} + \delta n^{(i)} \end{cases}.$$

Si ha che all'equilibrio

$$0 = dG = dG_a + dG_b = \frac{\partial G_a}{\partial n_a^{(i)}} (-\delta n^{(i)}) + \frac{\partial G_b}{\partial n_b^{(i)}} (\delta n^{(i)}),$$

ma l'energia libera di Gibbs è una grandezza estensiva, quindi vale la dipendenza lineare

$$\frac{\partial G_k}{\partial n_k^{(i)}} = \frac{G_k}{n_k^{(i)}},$$

segue dunque che

$$g_a^{(i)} = \frac{G_a}{n_a^{(i)}} = \frac{G_b}{n_b^{(i)}} = g_b^{(i)}.$$

Queste sono $F - 1$ condizioni indipendenti per ogni componente.

Osserviamo inoltre che per ogni fase possiamo eliminare un grado di libertà considerando i rapporti tra le moli di componenti in quella fase*****.

Tirando le somme si ha che i gradi di libertà sono

$$NF + 2 - (N(F - 1) + F) = 2 + N - F.$$

□

Esempio 6.7.

Studiamo i valori di N , F e ν per alcuni sistemi

- Fluido omogeneo: $N = 1$, $F = 1$, $\nu = 2$
- Fluido omogeneo dato da due gas: $N = 2$, $F = 1$, $\nu = 3$
- Acqua e vapore: $N = 1$, $F = 2$, $\nu = 1$
- Acqua, vapore e ghiaccio: $N = 1$, $F = 3$, $\nu = 0$ ⁴

[ROBA SUI GRAFICI DEI PUNTI CRITICI]

³moralmente N è il numero di sostanze diverse

⁴non stupisce in quanto abbiamo tutte le fasi sono nel punto triplo.

6.3.1 Definizione di temperatura tramite gas

L'esistenza del punto triplo ci permette di definire la temperatura in termini di una grandezza che possiamo misurare direttamente.

Fatto 6.8 (Punto triplo).

Considerando come sistema termodinamico dell'acqua esiste una precisa combinazione di temperatura e pressione tale per cui essa risulta in transizione tra gli stati solido liquido e gassoso simultaneamente.

Questo stato si chiama **punto triplo** e i valori in questione sono una temperatura di 0.01°C e una pressione di 0.006 atm .

A bassa pressione i gas si comportano tutti allo stesso modo⁵.

Se fissiamo il volume e la quantità di materia del gas possiamo definire θ in modo tale che $p = p_0(1 + \alpha\theta)$, cioè poniamo

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \frac{p - p_0}{p_0}.$$

Se imponiamo che l'acqua congeli per $\theta = 0$ e evapori per $\theta = 100$ allora ricaviamo $1/\alpha = 273.15$. Notiamo inoltre⁶

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\alpha^{-1} + \theta_2}{\alpha^{-1} + \theta_1} = \frac{\theta'_2}{\theta'_1}.$$

Possiamo dunque definire la temperatura (in Kelvin) come

$$T = \lim_{p^{(PT)} \rightarrow 0} 273.16 \frac{p}{p^{(PT)}}$$

dove $p^{(PT)}$ è la pressione del gas nel termometro quando questo sistema è in equilibrio con il sistema di punto triplo con l'acqua. Il limite corrisponde a prendere gas sempre più rarefatti, cioè a lavorare nel limite dei gas perfetti dove vale la proporzionalità sopra.

Sfruttando questa definizione possiamo costruire un termometro a gas come in figura
[FIGURA TERMOMETRO A GAS]

Quando il gas è alla temperatura che vogliamo misurare, misuriamo la differenza di altezza tra il livello a contatto con il gas e il livello di controllo posto a pressione atmosferica. Questa differenza è proporzionale alla differenza di pressione e questo ci permette di ricavare la temperatura se la fissiamo per quando è nel punto critico.

6.4 Calore latente

Alla transizione di fase

$$p_{trans}(T), \quad V(p, T) = V(T)$$

$$n = n_L + n_V$$

$$V = n_L v_L(T) + n_V v_V(T)$$

$$U = n_L u_L(T) + n_V u_V(T)$$

⁵rispettano l'equazione di stato $pV = f(\theta)$

⁶l'addizione di α^{-1} corrisponde alla traslazione che trasforma gradi Celsius in gradi Kelvin.

Osserviamo che $dn_L = -dn_V$, quindi

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = \frac{u_V - u_L}{v_V - v_L}.$$

Per il primo principio

$$\delta Q = dU + pdV = dn_V(u_L - u_L + p(v_V - v_L))$$

Definizione 6.9 (Calore latente).

Definiamo il **calore latente (molare) di vaporizzazione** come

$$\lambda = \frac{\delta Q}{dn_V} = u_V - u_L + p(v_V - v_L).$$

Proposizione 6.10 (Equazione di Clapeyron).

Sulla transizione di fase

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_V - v_L)}$$

Osservazione 6.11 (Equazione di Clausius-Clapeyron).

Se $v_V \gg v_L$ allora per gas ideali

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} p \rightsquigarrow p \propto e^{-\lambda/RT}.$$

Definizione 6.12 (Caloria).

Una **caloria** è la quantità di calore necessaria per far variare la temperatura di un grammo di acqua da 14.5°C a 15.5°C.

In Joule si ha che

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

Capitolo 7

Interpretazione microscopica

Appendice A

Richiami matematici

A.1 Derivate parziali e Jacobiane

Da una relazione $f(x, y, z) = 0$ possiamo ricavare $x = x(y, z)$ e $y = y(x, z)$. Possiamo dunque sviluppare i differenziali

$$\begin{aligned} dx &= \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z dy + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y dz \\ dy &= \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z dx + \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x dz. \end{aligned}$$

Proposizione A.1 (Proprietà delle derivate parziali).

Valgono le seguenti proprietà, dette **dell'inversa** e **ciclicità** rispettivamente:

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right)^{-1}, \quad \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = -1.$$

Dimostrazione.

Considerando le espressioni date sopra e sostituendo dy dentro lo sviluppo di dx ricaviamo l'equazione

$$\left(1 - \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right) dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y \right) dz.$$

Se fissiamo z il membro di sinistra non cambia, mentre quello di destra risulta nullo ($dz = 0$). Poiché questo è vero anche per $dx \neq 0$ necessariamente ricaviamo

$$1 = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z$$

che è la proprietà dell'inversa.

Avendo mostrato questo ricaviamo che il membro di sinistra è sempre nullo, anche per $dz \neq 0$, quindi segue l'equazione

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y = 0,$$

la quale corrisponde alla proprietà di ciclicità. □

Consideriamo le seguenti relazioni

$$\begin{cases} x = x(u, v) \\ y = y(u, v) \end{cases}.$$

Poniamo

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{pmatrix}.$$

Osservazione A.2 (Jacobiane notevoli).

Si ha che

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = 1, \quad \frac{\partial(x, x)}{\partial(u, v)} = 0, \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(-x, y)}{\partial(u, v)}.$$

Inoltre

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, y)} = \frac{\partial x}{\partial u} \Big|_y, \quad \frac{\partial(x, u)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, u)}{\partial(r, s)} \frac{\partial(r, s)}{\partial(u, v)}, \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \left(\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right)^{-1}.$$

A.2 Differenziali esatti

Ricordiamo che una forma $\sum A_i dx_i$ è chiusa quando per ogni coppia i, j

$$\frac{\partial A_j}{\partial x_i} = \frac{\partial A_i}{\partial x_j}.$$

Se il dominio è semplicemente connesso allora questa condizione caratterizza anche le forme esatte.

Proposizione A.3 (Esattezza tramite Pfaff).

Sia $\sum_i A_i dx_i$ una forma. Se l'equazione di Pfaff

$$\sum_i A_i dx_i = 0$$

è integrabile¹ allora la forma è chiusa ed esiste $u(x_1, \dots, x_n)$ tale che $\sum u A_i dx_i$ è esatta.

Dimostrazione.

Sia $\{F = 0\}$ l'equazione del luogo dove vale l'equazione Pfaff. Segue che

$$dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i = 0 = \sum_i A_i dx_i,$$

esiste dunque u tale che

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = u(x_1, \dots, x_n) A_i,$$

da cui derivando

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(u A_j) = \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}(u A_i),$$

cioè $\sum_i u A_i dx_i$ è chiusa. □

¹cioè i punti che la verificano sono descrivibili tramite una equazione $F(x_1, \dots, x_n) = \text{cost.}$

Fatto A.4 (Condizione di integrabilità).

Se per ogni terna i, j, k di indici distinti vale

$$A_k \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right) + A_j \left(\frac{\partial A_i}{\partial x_k} - \frac{\partial A_k}{\partial x_i} \right) + A_i \left(\frac{\partial A_k}{\partial x_j} - \frac{\partial A_j}{\partial x_k} \right) = 0$$

allora $\sum A_i dx_i = 0$ è integrabile.

Osservazione A.5.

Un sistema è integrabile se nell'intorno di un punto P esistono infiniti punti non raggiungibili tramite percorsi su cui vale $\sum_i A_i dx_i = 0$ (ipersuperficie ha dimensione minore dello spazio ambiente).

Segue che se posso raggiungere ogni punto rispettando l'equazione allora non avevamo integrabilità

Esempio A.6.

Consideriamo l'equazione $ydx + dy + dz = 0$ e passiamo da $(0, 0, 0)$ a (a, b, c) :

- Variamo solo la x ($dy = dz = 0$). Poiché $y = 0$ e non cambia l'equazione è rispettata e passiamo da $(0, 0, 0)$ a $(x_0, 0, 0)$ per un qualsiasi x_0 .
- Fissiamo $x = x_0$ ($dx = 0$) e muoviamoci in modo tale che $dy = dz$ (lungo una diagonale) e così passiamo da $(x_0, 0, 0)$ a $(x_0, b, -b)$.
- Fissiamo $y = b$ ($dy = 0$) e muoviamoci in modo che $dz = -b dx$. Passiamo da $(x_0 + (a - x_0), b, -b + (a - x_0)(-b))$. Se avevamo scelto x_0 in modo tale che $-b + (a - x_0)(-b) = c$ allora abbiamo finito.

A.3 Trasformazione di Legendre

Sia $F(x, y)$ con $dF = udx + vdy$ ² e supponiamo di voler riformulare l'espressione in termini di u e y . Definiamo

$$G(u, y) = F - ux$$

e notiamo che

$$dG = dF - udx - xdu = \cancel{u dx} + vdy - \cancel{u dx} - xdu = vdy - xdu,$$

cioè G effettivamente dipende esplicitamente solo da u e y .

² cioè $u = \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_y$ e $v = \left. \frac{\partial F}{\partial y} \right|_x$.