

Appunti di Termodinamica



Stefano Olivares



Milano University Press

Appunti di
Termodinamica

STEFANO OLIVARES
Dipartimento di Fisica "Aldo Pontremoli"
Università degli Studi di Milano

Appunti di Termodinamica / Stefano Olivares: Milano University Press, 2023.

ISBN 979-12-5510-039-3 (print)

ISBN 979-12-5510-043-0 (PDF)


ISBN 979-12-5510-045-4 (EPUB)

DOI 10.54103/milanoup.127

Questo volume e, in genere, quando non diversamente indicato, le pubblicazioni di Milano University Press sono sottoposti a un processo di revisione esterno sotto la responsabilità del Comitato editoriale e del Comitato Scientifico della casa editrice. Le opere pubblicate vengono valutate e approvate dal Comitato editoriale e devono essere conformi alla politica di revisione tra pari, al codice etico e alle misure antiplagio espressi nelle Linee Guida per pubblicare su MilanoUP.

Le edizioni digitali dell'opera sono rilasciate con licenza Creative Commons Attribution 4.0 - CC-BY-NC-ND, il cui testo integrale è disponibile all'URL: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.it>



 Le edizioni digitali online sono pubblicate in Open Access su:
<https://libri.unimi.it/index.php/milanoup>

© Stefano Olivares, 2023

© Milano University Press per la presente edizione

Pubblicato da:

Milano University Press

Via Festa del Perdono 7 – 20122 Milano

Sito web: <https://milanoup.unimi.it>

e-mail: redazione.milanoup@unimi.it

Le immagini all'interno dei capitoli sono state realizzate dall'autore stesso tranne dove adeguatamente indicato.

L'edizione cartacea del volume può essere ordinata in tutte le librerie fisiche e online ed è distribuita da Ledizioni (www.ledizioni.it)

Ad Anna
... e a Lucia,
Paolo e Davide.

STEFANO OLIVARES è un fisico teorico che si occupa di ottica quantistica, informazione quantistica e computazione quantistica, argomenti di ricerca su cui ha pubblicato numerosi lavori in riviste scientifiche internazionali. Collabora attivamente anche con diversi gruppi sperimentali. Attualmente è Professore Associato presso il Dipartimento di Fisica “Aldo Pontremoli” dell’Università degli Studi di Milano, dove è docente degli insegnamenti di *Termodinamica* per il Corso di Laurea in Fisica e di *Teoria Quantistica della Computazione* per il Corso di Laurea Magistrale in Fisica.

Prefazione

La termodinamica non rivendica un dominio unico di sistemi su cui afferma il primato, né introduce una nuova legge universale analoga alle equazioni di Newton o di Maxwell. Contrariamente alla specificità della meccanica e dell'elettromagnetismo, il segno distintivo della termodinamica è la generalità.

*Thermodynamics and
an Introduction to Thermostatistics*
H. B. Callen

ENTRANDO IN AULA per la prima lezione, o incontro, come preferisco chiamarlo, so già quale sarà la prima domanda a cui dovrò rispondere: *Perché un insegnamento completamente dedicato alla termodinamica?* Occorreranno tutte le ore, fino all'ultima, per rispondere a questa domanda. E non solo. Le studentesse e gli studenti che mi staranno di fronte, con pazienza e lavoro personale, potranno apprezzare per quale ragione personaggi come Max Planck vedessero nella termodinamica uno strumento fondamentale per comprendere il funzionamento della Natura nei suoi meccanismi più sottili. Lo stesso Planck è giunto ad introdurre il quanto di azione partendo dalla termodinamica e, in particolare, dall'entropia, dando così inizio alla meccanica quantistica. Albert Einstein, dal canto suo, affermava che *«La termodinamica è la sola teoria fisica di contenuto universale che, sono certo, non sarà mai sovvertita, entro i limiti in cui i suoi concetti fondamentali sono applicabili»*.

Eh sì, studiare e insegnare o, forse, dovrei scrivere “studiare *per* insegnare” questa disciplina richiede di confrontarsi con giganti come Planck e il “nostro” Enrico Fermi, per citarne solo due. Si dice, infatti, che quando uno dei “ragazzi” di via Panisperna chiese a Fermi di tenere qualche lezione di termodinamica in quanto grande esperto, gli fu semplicemente risposto di

studiare il libro di Planck (in effetti alcune parti della *Termodinamica* di Fermi sembrano copiati dal *Treatise on Thermodynamics* scritto da Planck). Per comprendere una risposta di questo tipo, pensate che Fermi era solito tenere e, a volte, improvvisare lezioni e discussioni sugli argomenti scientifici più disparati, anche quelli che all'epoca erano nuovi e ancora poco conosciuti alla comunità. Ma, almeno per la termodinamica, secondo lui il riferimento era Planck.

In effetti, la termodinamica... è sempre la termodinamica! Però non sono d'accordo con chi afferma che questo soggetto, così come gli altri campi della Fisica, si possa studiare solamente sui libri. Certo, un buon testo può offrire quasi tutto quello che c'è da sapere. Però manca il *come* lo si deve apprendere per renderlo proficuo: notate che i "ragazzi" ricordati sopra vivevano costantemente a contatto con il loro maestro e ne avevano in qualche modo acquisito l'essenza oltre che le fredde nozioni. Solo così sarà possibile interiorizzare quanto appreso ed applicarlo alle discipline più disparate, come mi hanno confermato le studentesse e gli studenti che ho avuto modo di incontrare negli anni e che mi hanno seguito giorno dopo giorno.

Appunti di Termodinamica. Ho deciso di chiamare *Appunti* la raccolta di questi capitoli perché non vogliono essere un nuovo libro di testo sull'argomento. I testi su cui mi sono basato per preparare le mie lezioni sono elencati qui di seguito insieme a qualche lettura divulgativa e potrete utilizzarli per approfondire a piacere i vari argomenti. Sono "appunti", magari a volte molto approfonditi, che vogliono essere prima di tutto utili per fare propri gli elementi fondamentali della termodinamica, forse a scapito del rigore che è invece richiesto per corsi più avanzati sulla materia.

Quello che troverete nelle prossime pagine, si basa sul percorso che ho pensato per l'insegnamento di *Termodinamica* di cui sono docente per il Corso di Laurea in Fisica dell'Università degli Studi di Milano. Per essere sincero, dovrei dire che si tratta di un percorso intrapreso da me, come primo e ultimo studente, per rispondere alle numerose domande che nascono quando ci si addentra nella branca della fisica classica che chiamiamo, appunto, termodinamica. A volte si tratta di domande anche curiose, ma mai banali, che permettono a chi guarda attentamente di vedere con occhi nuovi il mondo reale che ci circonda: con gli occhi che ci offre la fisica!

Come sappiamo (o saprete alla fine della lettura), ci sono diversi modi per approcciarsi a questa materia. Io ho scelto quello che mi è più piaciuto e che mi ha permesso di andare oltre alla mia attività di ricerca personale nell'ambito teorico dell'ottica quantistica e della teoria quantistica dell'informazione. Così partiremo dagli aspetti più fenomenologici (temperatura, calore, macchine termiche, ...) e arriveremo alla moderna formulazione assiomatica della termodinamica macroscopica dell'equilibrio dovuta a Herbert B. Callen, che, nella sua generalità, permetterà di applicare quanto interiorizzato ai più disparati sistemi fisici.

Queste pagine non potranno mai sostituire il dialogo che si instaura naturalmente tra docente e chi desidera apprendere. Soprattutto, non sarò in grado di farci stare i vari strumentini e macchinarietti che porto di volta in

volta in aula, per ricordare a me e a voi che tutto quello che affronteremo insieme è là fuori e, in alcuni aspetti, anche dentro di noi. Quindi non dimenticatevi di fare una passeggiata, ogni tanto, e porvi delle domande del tipo: *perché alzandosi in quota la temperatura diminuisce?*... e datevi anche una risposta!

— Stefano Olivares
Agosto 2023

Bibliografia suggerita

- E. Fermi, *Termodinamica* (Bollati Boringhieri).
 - M. Planck, *Treatise on Thermodynamics* (Dover Publications).
 - M. Fazio, *Termodinamica* (Casa Editrice Ambrosiana).
 - H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons).
 - C. Mencuccini, V. Silvestrini, *Fisica – Meccanica e Termodinamica* (Casa Editrice Ambrosiana).
 - P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci *Fisica – Meccanica e Termodinamica* (EdiSES Edizioni).
 - A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Academic Press)
 - A. B. Pippard, *Elements of Classical Thermodynamics* (Cambridge University Press)
 - M. Alonso, E. J. Finn, *Fundamental University Physics Vol. 3 – Quantum and Statistical Physics* (Addison – Wesley)
 - M. W. Zemansky, R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics* (McGraw Hill)
-

Lecture divulgative

- P. W. Atkins, *Le regole del gioco* (Zanichelli).
 - P. W. Atkins, *Perché l'universo funziona così* (Zanichelli).
 - P. Sen, *Il frigorifero di Einstein* (Bollati Boringhieri).
-

Indice

Prefazione	i
Indice	v
Elenco delle tabelle	xi
1 Introduzione	1
1.1 Che cosa manda avanti l'Universo?	1
1.2 Il nostro viaggio	2
2 Il principio zero e la temperatura	5
2.1 Sistema, ambiente e universo	5
2.2 Equilibrio meccanico e pressione	6
2.3 Equilibrio termico e il principio zero	7
2.4 Il concetto di temperatura	8
2.5 Il termometro e le scale termometriche	9
3 La dilatazione termica	11
3.1 La dilatazione termica dei solidi	11
3.1.1 La dilatazione termica lineare	13
3.2 La dilatazione termica dei gas ideali	14
3.3 L'equazione di stato dei gas ideali	17
4 Il calore	19
4.1 Il trasferimento di energia e il calore	19
4.2 Il calore specifico	21
4.3 Il calore specifico dell'acqua e la caloria	22
4.4 La capacità termica	23
4.5 Il termostato o sorgente di calore	24

4.6	Il calorimetro	24
5	Elementi di teoria cinetica dei gas	27
5.1	Il gas ideale o perfetto	27
5.2	La pressione e la legge di Joule–Clausius	28
5.3	Le miscele di gas e la legge di Dalton	30
5.4	L'energia interna	32
5.5	Temperatura: definizione cinetica	32
5.6	Equipartizione dell'energia	33
5.6.1	Gas ideale	33
5.6.2	Solido cristallino	34
5.7	Distribuzione delle velocità del gas ideale	35
5.7.1	L'equazione barometrica	35
5.7.2	Distribuzione delle velocità in una direzione	37
5.7.3	Distribuzione di Maxwell–Boltzmann	39
5.7.4	Distribuzione delle energie cinetiche	41
5.8	Il teorema di equipartizione dell'energia	41
5.9	Il cammino libero medio	42
6	Equilibrio termodinamico, trasformazioni e lavoro	47
6.1	L'equilibrio termodinamico	47
6.2	Le trasformazioni termodinamiche	48
6.3	Il piano di Clapeyron	49
6.4	Il lavoro	50
6.5	Il ciclo termodinamico	53
7	Il primo principio	55
7.1	Energia e primo principio	55
7.1.1	L'equivalente meccanico della caloria	59
7.2	Osservazioni sperimentali e primo principio	60
7.3	Considerazioni finali	61
8	Applicazioni del primo principio	63
8.1	L'energia interna	63
8.2	Gas ideali: l'energia interna	64
8.2.1	L'espansione libera di un gas ideale	64
8.3	I calori specifici dei gas ideali	66
8.4	Il calore specifico dei solidi	69
8.5	Trasformazioni reversibili del gas ideale	70
8.5.1	Trasformazione isoterma	71
8.5.2	Trasformazione isobara	71
8.5.3	Trasformazione isocora o isovolumica	72
8.5.4	Trasformazione adiabatica	73
8.5.5	Trasformazione politropica	75
8.6	Adiabatica irreversibile e reversibile	77
8.7	Il gradiente adiabatico secco	80

9	Il trasferimento di calore	83
9.1	I meccanismi di trasmissione del calore	83
9.2	La conduzione in regime stazionario	84
9.2.1	La potenza termica	84
9.2.2	Il flusso di calore	86
9.3	La convezione in regime stazionario	88
9.3.1	La convezione naturale	88
9.3.2	Intercapedine tra pareti verticali	89
9.3.3	Intercapedine tra pareti orizzontali	90
9.3.4	Parete verticale e aria in movimento (vento)	92
9.4	Un esempio per riassumere	92
9.5	Fenomeni transitori: la legge di Newton del raffreddamento	93
9.6	L'irraggiamento	94
9.6.1	Riflettanza, assorbanza e trasmittanza	95
9.6.2	Il corpo nero	96
9.6.3	L'emittanza e gli scambi radiativi	98
9.6.4	Scambio per irraggiamento tra due superfici piane	99
9.6.5	Irraggiamento di un corpo in una cavità	101
9.7	Un esempio conclusivo	101
10	Il secondo principio	103
10.1	La trasformazione di calore in lavoro	103
10.2	Gli scambi di calore	105
10.3	Il ciclo di Carnot	105
10.3.1	La pompa di calore	108
10.4	Gli enunciati del secondo principio	109
10.4.1	Equivalenza degli enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius	111
10.5	Irreversibilità e secondo principio	112
10.6	La scala termodinamica assoluta	113
11	Il teorema di Carnot	119
11.1	Ciclo di Carnot e reversibilità	119
11.1.1	Il ciclo di Stirling	120
11.1.2	Il ciclo di Ericsson	121
11.2	Il secondo teorema di Carnot	122
12	L'entropia	125
12.1	La disuguaglianza di Clausius	125
12.2	L'entropia	127
12.3	Additività dell'entropia	129
12.4	Trasformazioni irreversibili: variazione di entropia	130
12.5	Secondo principio e entropia	131
12.6	Trasferimento di calore e irreversibilità	133
12.7	Espansione libera e irreversibilità	134
12.8	Compressione isoterma	135

12.9	Sbarretta lontana dall'equilibrio	137
12.10	Entropia e lavoro	138
12.10.1	Rendimento di una macchina termica e entropia	139
12.10.2	Irreversibilità e energia inutilizzabile	140
12.11	Espansione isoterma	142
12.12	L'entropia di un gas ideale	144
12.13	Il piano di Gibbs o diagramma entropico	145
12.14	Ampliare l'orizzonte	146
12.15	Entropia e disordine	147
12.15.1	Microstati e probabilità termodinamica	147
12.15.2	L'equazione di Boltzmann	149
13	Il teorema di Nernst: il terzo principio	153
13.1	La costante dell'entropia	153
13.2	Il calore specifico dei solidi	155
13.3	L'irraggiungibilità dello zero assoluto	156
13.4	Stagno bianco e stagno grigio	158
14	I gas reali	159
14.1	Sistemi nel piano di Clapeyron	159
14.2	Isoterme di un gas reale	160
14.3	Il calore latente	163
14.4	L'equazione di Clausius–Clapeyron	165
14.5	L'equazione di van der Waals per un gas	166
14.6	L'equazione di van der Waals per i liquidi	168
14.7	Le isoterme di van der Waals	168
14.8	Energia interna del gas di van der Waals	172
14.9	Entropia del gas di van der Waals	173
14.10	Trasformazione adiabatica del gas di van der Waals	173
14.11	Calori specifici del gas di van der Waals	174
14.12	Espansione libera del gas di van der Waals	175
14.13	L'effetto Joule–Thomson	177
14.14	Ciclo di Carnot con un gas reale ed equazione di Clausius–Clapeyron	180
15	I potenziali termodinamici	183
15.1	Sistemi non omogenei	183
15.2	L'entalpia	184
15.3	La legge di Hess	187
15.4	L'entalpia e il calore specifico a pressione costante	188
15.5	L'entalpia nei cambiamenti di stato	189
15.6	L'energia libera di Helmholtz	189
15.7	L'energia libera di Helmholtz per i gas	191
15.8	Equilibrio e energia libera di Helmholtz	191
15.9	L'energia libera di Gibbs	192
15.10	I potenziali termodinamici e l'equilibrio	194

15.11	Le variabili naturali	195
15.12	Il quadrato termodinamico	195
15.13	Equazione di Clausius–Clapeyron e energia libera di Gibbs	197
15.14	Applicazione: transizioni di fase	198
16	Elementi di meccanica statistica	203
16.1	La statistica di Maxwell–Boltzmann	203
16.2	La temperatura	207
16.3	Equilibrio termodinamico e massima entropia	210
16.4	Sistemi in equilibrio termico	211
16.5	L'entropia di un sistema in equilibrio termico	212
16.6	Lavoro, calore e entropia	212
16.7	La funzione di stato di un gas ideale	214
16.8	L'equazione di Sackur–Tetrode	215
16.9	Il paradosso di Gibbs	215
16.10	La statistica di Fermi–Dirac	217
16.11	La statistica di Bose–Einstein	219
17	L'approccio assiomatico alla termodinamica dell'equilibrio	221
17.1	L'approccio assiomatico	221
17.2	Stato ed energia interna	222
17.3	I postulati dell'entropia	223
17.4	Le equazioni di Eulero e di Gibbs–Duhem	226
17.5	Applicazione: gas o liquido	226
17.6	L'equilibrio termodinamico e i processi virtuali	228
17.7	L'equilibrio termico e il principio zero	228
17.8	L'equilibrio termico e meccanico	229
17.9	Le trasformate di Legendre	230
17.10	I potenziali termodinamici	231
17.10.1	L'entalpia	232
17.10.2	L'energia libera di Helmholtz	232
17.10.3	L'energia libera di Gibbs	232
17.10.4	Il potenziale gran-canonical	233
17.10.5	Equazioni di Eulero	233
17.11	Criteri di stabilità termodinamica	234
17.11.1	Rappresentazione dell'entropia e stabilità termodinamica	234
17.11.2	Rappresentazione dell'energia e stabilità termodinamica	236
17.11.3	Potenziali termodinamici e stabilità termodinamica	236
17.12	Le funzioni di risposta	237
17.12.1	La capacità termica a volume o a pressione costante	238
17.12.2	Le compressibilità isoterma e adiabatica	239
17.12.3	Il coefficiente di espansione termica	239
17.12.4	Relazioni tra le funzioni di risposta	240
17.13	Il coefficiente di Joule–Thomson	242

18 Cenni alle transizioni di fase	247
18.1 Fasi e transizioni di fase	247
18.2 Classificazione di Ehrenfest	248
18.3 Classificazione moderna delle transizioni di fase	251
18.4 Transizioni di fase continue: il parametro d'ordine	253
18.5 Transizioni di fase continue: esponenti critici	254
18.6 La regola delle fasi di Gibbs	255
19 Dalla termodinamica al concetto di quanto di energia	257
19.1 Fisica classica e radiazione del corpo nero	257
19.2 La catastrofe ultravioletta	258
19.3 La legge di Wien	261
19.4 La formula di Planck	265
19.4.1 Il quanto di energia	270
19.5 La via di Einstein al quanto di energia	272
19.5.1 Einstein e la legge del corpo nero	274
19.6 Considerazioni conclusive	275
20 Conclusione	277
20.1 Il mondo, qualcosa di assoluto	277
20.2 Ringraziamenti	279
Appendici	281
A Costanti e conversioni tra unità	283
B Elementi di calcolo combinatorio	285
C Identità matematiche	287
Indice analitico	289

Elenco delle tabelle

3.1	Coefficienti di dilatazione termica lineare di alcune sostanze solide a circa 27 °C (300 K) e alla pressione di 1 atm.	15
3.2	Coefficienti di dilatazione termica volumetrica di alcune sostanze liquide a 27 °C (300 K) e alla pressione di 1 atm. Si noti il valore negativo del coefficiente dell'acqua sotto i 4 °C: diminuendo la temperatura il suo volume aumenta con conseguente diminuzione della densità.	15
4.1	Calori specifici di alcune sostanze e l'intervallo di temperatura per cui si può ritenere costante con buona approssimazione.	23
8.1	Calore specifico a volume costante e a pressione costante per i diversi tipi di gas ideale.	68
8.2	Temperatura di Debye di alcune sostanze.	70
8.3	Coefficiente adiabatico γ per i diversi tipi di gas ideale	75
8.4	Legame tra il valore di k e le principali trasformazioni reversibili.	76
8.5	Legame tra il valore di k della politropica $pV^k = \text{cost.}$ e il calore specifico associato alle principali trasformazioni di un gas ideale.	77
8.6	Valori finali ottenuti dopo l'espansione adiabatica del gas nel caso irreversibile e reversibile	80
9.1	Conducibilità termiche di alcuni materiali.	86
9.2	Approssimazione empirica della conduttanza convettiva unitaria H_c dato l'intervallo di valori di R_a , nel caso di un fluido di conducibilità termica λ in un'intercapedine verticale.	90

9.3	Approssimazione empirica della conduttanza convettiva unitaria H_c dato l'intervallo di valori di R_a , nel caso di un fluido di conducibilità termica λ in un'intercapedine orizzontale. . .	91
9.4	Emittanza spettrale media a 300 K di alcuni materiali.	98
14.1	Costanti di van der Waals per alcuni gas.	168
14.2	Calori specifici a 300 K di alcuni gas ideali riferiti alla costante universale dei gas R	173
15.1	Entalpia standard di formazione di alcune sostanze alla temperatura di 298.15 K (25 °C) e $p = 1$ bar. Quando $\Delta H_f^0 > 0$ il processo è endotermico, mentre per $\Delta H_f^0 < 0$ si ha un processo esotermico.	186
15.2	Variabili naturali e potenziale termodinamico associato.	195

Introduzione

ECCOCI ALL'INIZIO vero e proprio del nostro percorso. In queste prime pagine darò qualche motivazione per meglio indirizzare lo studente e la studentessa sul perché interessarsi di termodinamica, oltre le nozioni e i luoghi comuni, per poi tracciare le linee generali di quello che affronteremo nei prossimi capitoli.

1.1 Che cosa manda avanti l'Universo?

Come scrivevo nella Prefazione, mi piace iniziare ponendo una domanda sul perché avere un insegnamento completamente dedicato alla termodinamica di base. Quando ero studente, prima nella scuola superiore e poi in università, gli aspetti fondamentali della termodinamica erano trattati quasi a margine di insegnamenti ben più sostanziosi, come quelli riservati alla meccanica classica e alla chimica. E quelle poche nozioni, che spaziavano dalle trasformazioni dei gas, al trasferimento di calore e alla teoria cinetica dei gas, sembravano sufficienti per affrontare il percorso di Laurea in Fisica. Da dove nasce, quindi, questa necessità?

Parlando di termodinamica da principianti, per così dire, si è portati naturalmente a pensare solo ai suoi principi fondamentali, al calore, ai “cicli” delle macchine termiche (magari quelle a vapore dell'ormai lontano Ottocento...), a quel “concetto” più o meno astratto e a volte confuso che viene chiamato *entropia*. Nei prossimi capitoli (e in aula, per chi ci sarà) vedremo che questo è ben poco rispetto a quello che ci può offrire la termodinamica. Io stesso, che per il mio lavoro di ricerca mi occupo di argomenti che possono apparire completamente slegati da questo soggetto, ho imparato ad apprezzare

di più le leggi che governano la Natura cercando risposta alla domanda che è anche il titolo di questo paragrafo: *che cosa manda avanti l'Universo?* La termodinamica riguarda quasi tutto e non solo macchine a vapore o reazioni chimiche.

1.2 Il nostro viaggio

Il percorso che seguiremo partirà dai concetti basilari che risalgono all'Ottocento e anche prima, quando comprendere il funzionamento, ad esempio, delle macchine a vapore, era di fondamentale importanza per poterne migliorare il rendimento. Questa scelta ha anche un vantaggio pratico. Basandosi sull'osservazione del mondo macroscopico (macchine termiche, gas perfetti e reali), sarà più semplice capire l'essenza di quelli che chiamiamo i *quattro principi della termodinamica* e le loro applicazioni, che spaziano dalle macchine termiche, pompe di calore e frigoriferi alle reazioni chimiche e ai fenomeni che stanno alla base dei processi della vita.

Qui mi piace anticipare che ogni principio introduce una grandezza fisica nota (il vero e proprio enunciato dei principi sarà dato a suo tempo). Il cosiddetto principio zero introduce la *temperatura*, il primo principio l'*energia* e il secondo principio, forse il più celebrato, l'*entropia*. Il terzo principio (o teorema di Nernst), invece, ha un ruolo più sottile, che discuteremo più in là. Sebbene temperatura ed energia siano forse delle grandezze che riteniamo ben note, ci renderemo presto conto che sono quelle più difficili da afferrare! Al contrario, scopriremo che la cosiddetta entropia risulterà essere quella più naturale: è proprio l'entropia che ci permette di comprendere come accadono i processi che ci circondano, di *qualsiasi* tipo essi siano, dal raffreddamento... ai processi cognitivi.

Pur partendo dai concetti sviluppati prevalentemente nel Settecento e nell'Ottocento, non faremo un percorso di carattere storico. Però mi piacerebbe che provaste a calarvi nei panni degli scienziati del periodo, che a stento erano a conoscenza (o addirittura accettava!) l'esistenza degli atomi. È infatti curioso come dei risultati fondamentali tuttora validi (si veda a titolo di esempio il *teorema di Carnot*) siano stati ottenuti partendo da concetti completamente sbagliati e, a volte, fuorvianti.

Passeremo, poi, al mondo microscopico, per comprendere come grandezze quali la temperatura o la pressione di un gas siano legati al moto caotico delle molecole che costituiscono la materia nelle sue varie forme.

A mio personale giudizio, una volta fatta propria l'essenza dei principi sarà un piacere introdurre i *potenziali termodinamici* che, altrimenti, si ridurrebbero ad essere solamente degli strumenti matematici per calcolare bilanci energetici in modo semplice.

Saremo quindi pronti a rivedere quanto incontrato sopra e ad inquadrarlo in una *formulazione assiomatica*. Partendo da quattro postulati fondamentali del tutto generali e, per certi versi, matematici, saremo in grado di ritrovare i quattro principi della termodinamica liberandoci, per così dire, del fardel-

lo delle macchine termiche e delle trasformazioni dei gas su cui si basava la prima parte del nostro viaggio, che ora concluderemo con alcuni cenni alle transizioni di fase e alla loro classificazione. Solo a questo punto potremo rispondere ad alcuni quesiti che, forse, vi sarete posti per via delle mere considerazioni fenomenologiche fatte nella prima parte del nostro cammino.

Ho sentito, infine, il bisogno personale di aggiungere un ultimo capitolo sul ruolo che ha avuto la termodinamica nell'arrivare al concetto di "quanto di energia". Seguendo un approccio semplificato quanto basta, vi mostrerò fino a dove ci si possa spingere applicando la termodinamica (ma anche la meccanica e l'elettromagnetismo) per descrivere una radiazione elettromagnetica in equilibrio termico, la cosiddetta radiazione di corpo nero. Questo ci porterà a percorrere strade simili a quelle intraprese da Planck ed Einstein per giungere alle origini della fisica quantistica.

Il principio zero e la temperatura

LA TERMODINAMICA riguarda quasi tutto, ma noi, di volta in volta, siamo interessati a come si comporta una piccola parte dell'universo... termodinamico! Qui daremo le *definizioni* di cosa si intende per sistema, ambiente e universo in termodinamica. Passeremo, quindi, a discutere il principio zero che introduce la temperatura. Storicamente questo principio è stato introdotto dopo i principi legati all'energia e all'entropia, già noti come primo e secondo principio, rispettivamente, perché ci si rese conto della sua necessità per la struttura logica della termodinamica stessa.

2.1 Sistema, ambiente e universo

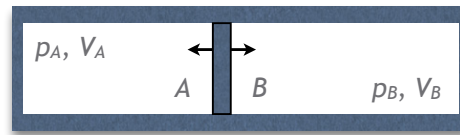
Quello che identificheremo come **sistema** è una porzione dell'Universo fisico delimitato da un **confine**: noi siamo interessati a quello che avviene al solo sistema, sia esso un cubetto di ghiaccio che fonde, un gas che si espande o una macchina termica che compie lavoro. In termodinamica un sistema è descritto da quelle che si chiamano “coordinate termodinamiche” (in genere, vedremo, ne bastano poche). L'**ambiente** è invece tutto ciò che non appartiene al sistema. Quando il sistema e l'ambiente non interagiscono si dice che si è in presenza di un **sistema isolato**. D'altra parte, il sistema può essere **chiuso** se è in grado di scambiare energia con l'ambiente oppure può essere **aperto** quando scambia sia energia sia materia con esso. L'unione del sistema e dell'ambiente costituiscono l'**universo termodinamico** che, quindi, in generale non si identifica con l'Universo fisico.

Sistema

Ambiente

Universo termodinamico

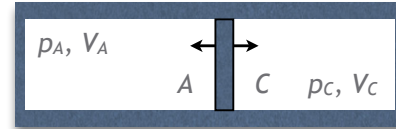
L'essere isolato, chiuso o aperto dipende dalle proprietà delle **pareti**, fisse o mobili, che delimitano il sistema definendo il suo confine. Un siste-

Equilibrio meccanico

A e B sono sistemi chiusi

$p_A = p_B$
A e B sono in
equilibrio meccanico

$p_A = p_B$
A e B sono in
equilibrio meccanico



A e C sono sistemi chiusi

Figura 2.1: Equilibrio meccanico: la pressione è un indicatore universale di equilibrio meccanico.

ma isolato ha una parete **adiatermana** o **adiabatica** (non lascia passare la radiazione termica, essendo opaco ad essa), mentre uno chiuso ha una parete **diatermana** (lascia passare la radiazione termica).

Proprietà intensive
e estensive

Un sistema è descritto dalle sue **proprietà** o caratteristiche, che possiamo riassumere in due gruppi: **proprietà estensive**, che sono additive (come massa e volume), e **proprietà intensive**, che non sono additive (come densità e pressione). Proprietà intensive ed estensive sono in realtà legate tra loro. Se, ad esempio, consideriamo un gas contenuto in un recipiente chiuso da un pistone, entrambi adiabatici, variando il volume (estensivo) avremo una variazione di pressione (intensiva). Scopriremo, in seguito, che *variabili estensive ed intensive sono variabili coniugate*, ma dovremo fare un po' di strada.

2.2 Equilibrio meccanico e pressione

Equilibrio
meccanico

Immaginiamo di avere due sistemi chiusi, A e B, costituiti da due gas contenuti nei volumi V_A e V_B , rispettivamente, e messi a contatto tramite un pistone mobile adiabatico di area S , come rappresentato nell'immagine in alto a sinistra della figura 2.1. Diciamo che il sistema complessivo è in **equilibrio meccanico** se le proprietà dei due sistemi non variano nel tempo. Nel nostro caso, se p_A e p_B sono le pressioni dei gas, segue che per avere equilibrio meccanico le forze esercitate sulle due facce del pistone, ovvero $F_A = p_A S$ e $F_B = p_B S$, dovranno essere uguali in modulo e direzione ma di verso opposto. Quindi, l'equilibrio meccanico ci porta a concludere che deve valere $p_A = p_B$.

Supponiamo di sostituire il sistema B con un altro sistema C sempre costituito da un gas (figura 2.1 in basso a destra): con un ragionamento simile a quanto fatto sopra, se anche A e C risultano essere in equilibrio meccanico, deve valere $p_A = p_C$. Ma allora possiamo affermare che, essendo anche

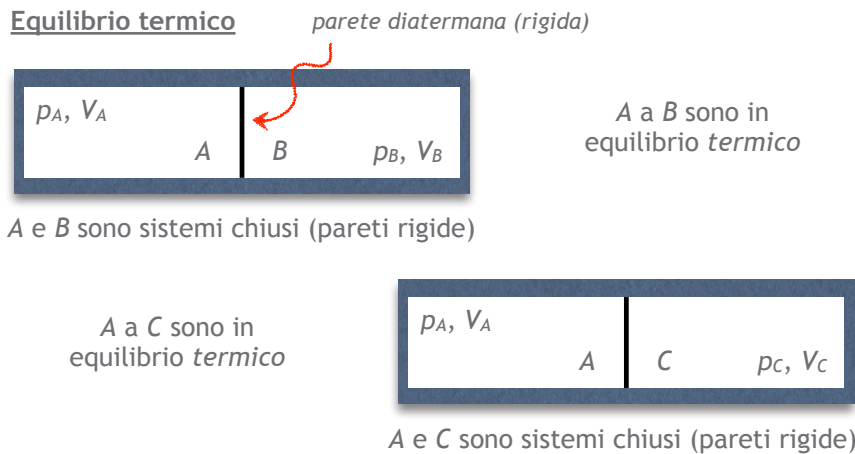


Figura 2.2: Equilibrio termico: la temperatura è un indicatore universale di equilibrio termico.

$p_B = p_C$, i due sistemi *B* e *C* sarebbero in equilibrio meccanico se messi a contatto tramite il pistone mobile.

Quanto detto ci porta a concludere che *la pressione è un indicatore universale di equilibrio meccanico*.

2.3 Equilibrio termico e il principio zero

Sostituiamo, ora, il pistone mobile adiabatico dell'esempio precedente con una parete fissa diatermana, che permette scambi di calore (figura 2.2 in alto a sinistra). Osserviamo che, in generale, i due sistemi mostreranno dei cambiamenti fisici, ad esempio la pressione dei gas potrebbe variare sino a raggiungere un valore costante per cui potrebbe anche essere $p_A \neq p_B$ (si ricordi che la parete è fissa). Se, invece, una volta messi a contatto diatermano *A* e *B* non subiscono alcun cambiamento, allora diciamo che sono in **equilibrio termico**.

Equilibrio termico

In modo analogo a quanto fatto per l'esempio meccanico del paragrafo precedente, se ora poniamo il sistema *A* in contatto diatermano con un altro sistema *C* e non osserviamo alcun cambiamento, possiamo trarre la conclusione che essendo *A* e *C* in equilibrio termico, lo saranno anche *B* e *C*. Ed ecco che possiamo finalmente enunciare il principio zero della termodinamica:

PRINCIPIO ZERO

Se un sistema *A* è in equilibrio termico con un sistema *B* e il sistema *B* è in equilibrio termico con un sistema *C*, allora *A* sarà in equilibrio termico con *C*.

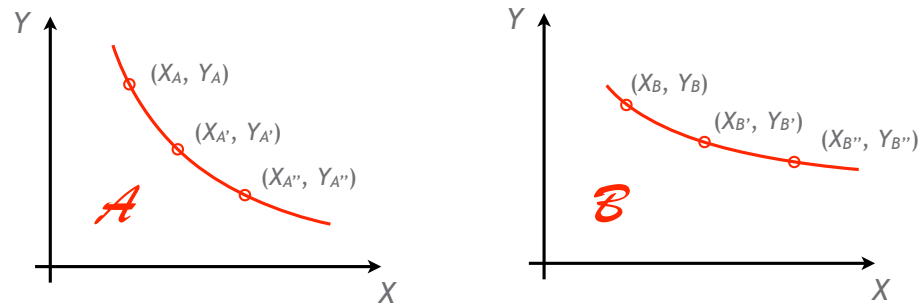


Figura 2.3: Per il principio zero i punti di ogni curva rappresentano stati in equilibrio termico tra loro. Si veda il testo per i dettagli.

Come la pressione è un indicatore universale di equilibrio meccanico, **Temperatura:** così la **temperatura è un indicatore universale di equilibrio termico.** È curioso osservare che, per ora, non sappiamo ancora cosa sia la “temperatura”, però il principio zero implica un criterio per l’equilibrio termico. Introduciamo il concetto di temperatura nel prossimo paragrafo.

2.4 Il concetto di temperatura

Il principio zero implica anche l’esistenza di un **termometro**, ovvero uno strumento che sfrutta una proprietà termometrica di un sistema fisico. Introduciamo in generale il concetto temperatura, considerando due sistemi fisici omogenei \mathcal{A} e \mathcal{B} con massa e composizione costanti nel tempo. Ciascun sistema sarà caratterizzato da due coordinate termodinamiche (X_k, Y_k) , che si riferiscono al particolare stato $k = A, B$ in cui sono preparati i sistemi \mathcal{A} e \mathcal{B} , rispettivamente. Se preferite avere un esempio specifico, pensate ai sistemi come due gas e alle coordinate termodinamiche come il volume e la pressione.

Immaginiamo di fare il seguente esperimento. Prepariamo il sistema \mathcal{A} in diversi stati iniziali A, A', A'', \dots e lo poniamo in contatto diatermano con \mathcal{B} (fissato nello stato B). Raggiunto l’equilibrio termico, registriamo su un grafico i punti $(X_A, Y_A), (X_{A'}, Y_{A'}), (X_{A''}, Y_{A''}), \dots$ corrispondenti ai valori di equilibrio raggiunti dal sistema \mathcal{A} partendo dai rispettivi stati iniziali. Tutti questi punti rappresentano stati in equilibrio termico con lo stato B fissato. Ora operiamo fissando in A lo stato di \mathcal{A} , prepariamo il sistema \mathcal{B} in diversi stati iniziali B, B', B'', \dots e lo poniamo in contatto diatermano con \mathcal{A} . Una volta raggiunto l’equilibrio termico, registriamo su un grafico i punti $(X_B, Y_B), (X_{B'}, Y_{B'}), (X_{B''}, Y_{B''}), \dots$

Alla fine dei nostri esperimenti otterremo qualcosa di simile a quanto riportato in figura 2.3. Se gli stati iniziali A e B considerati nel nostro esperimento sono in equilibrio termico, il principio zero garantisce che i punti delle due curve rappresentano stati in equilibrio termico tra loro e, quindi, sono delle isoterme. I due sistemi sono perciò caratterizzati da una proprietà comune per la quale tutti gli stati dell’isoterma di \mathcal{A} sono in equilibrio

termico con tutti gli stati dell'isoterma di \mathcal{B} . Questa proprietà è chiamata **temperatura** e possiamo, per così dire, catturare il suo significato dalla seguente definizione data da Maxwell:

TEMPERATURA (Maxwell)

La temperatura è un **indice dello stato termico di un corpo** che descrive l'attitudine di esso a scambiare calore con altri corpi.

Procedendo nel nostro viaggio, apprezzeremo sempre di più questa definizione che, per alcuni, potrebbe suonare strana. Infatti, per ora non abbiamo ancora detto cosa sia il "calore" che, come vedremo, indica una modalità di trasferimento di energia.

2.5 Il termometro e le scale termometriche

La temperatura è una proprietà intensiva di un sistema e, come conseguenza, non si può costruire un campione di temperatura. Tuttavia, essendo un indice, si può rappresentare in modo opportuno con un numero utilizzando un **termometro** e una **scala di temperature**.

Per adottare una scala di temperature occorre in primo luogo identificare dei sistemi campione rappresentati da coordinate macroscopiche (X, Y) misurabili che dipendano dalla temperatura e, quindi, scegliere i criteri per assegnare un valore numerico alla temperatura stessa. Possiamo intuire che questo modo di procedere conduce, inevitabilmente, a definire scale termometriche differenti che, in particolare, possono dare valori numerici diversi per la stessa temperatura. Lasciamo la studentessa e lo studente a letture più specifiche¹ che raccontano, ad esempio, la differenza tra la scala Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e la scala Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) e la loro origine. Qui facciamo solo notare che la temperatura di fusione del ghiaccio a pressione atmosferica ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$) avviene a 0°C o, equivalentemente, a 32°F .

In figura 2.4 abbiamo rappresentato come si procede per realizzare una scala termometrica. Scelto il sistema fisico appropriato, si vanno a costruire le varie isoterme nel piano (X, Y) in modo analogo a quanto fatto nel paragrafo 2.4. Si scelgono, quindi, due isoterme specifiche di riferimento e, fissata la proprietà Y ad un dato valore Y_0 , si vanno a considerare i corrispondenti valori X_1 e X_2 della proprietà X , come illustrato in figura 2.4. A questo punto si divide l'intervallo tra X_1 e X_2 in un determinato e opportuno numero di parti dette **gradi**. In genere si scelgono sistemi e intervalli di temperatura per cui esista una relazione lineare tra la temperatura, che chiamo τ , e la proprietà X , ovvero:

$$\tau(X) = aX + b,$$

¹Qui mi sento di consigliare *Le regole del gioco* di P. W. Atkins (Zanichelli).

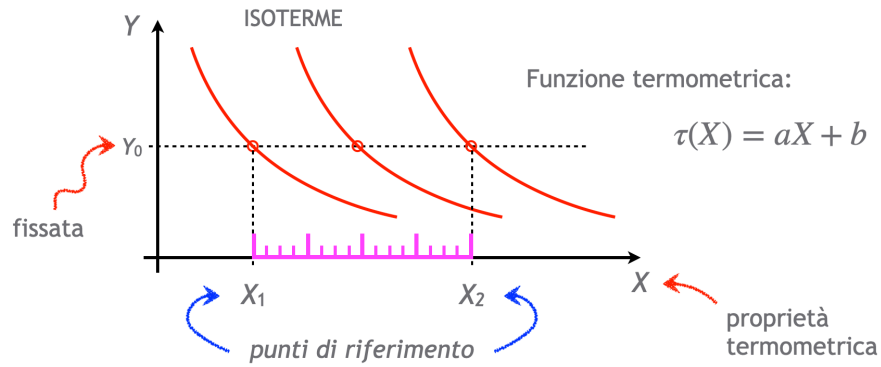


Figura 2.4: Definizione di una scala termometrica. Partendo dalle isoterme di un sistema fisico con proprietà termometriche (X, Y) , dove ogni isoterma rappresenta come variano X e Y per una specifica temperatura, si fissa il valore Y_0 e si prendono i valori X_1 e X_2 corrispondenti a due isoterme specifiche. La scala si ottiene dividendo l'intervallo tra X_1 e X_2 in un determinato numero di parti (gradi), mantenendo Y_0 costante. In genere si ha una relazione lineare (funzione termometrica) tra il valore della temperatura τ e la proprietà X .

dove a e b sono parametri specifici del sistema fisico scelto. La funzione $\tau(X)$ è detta funzione termometrica.

Come sistemi di riferimento a temperatura fissata (qualunque essa sia!) si possono scegliere quelli che hanno un equilibrio tra due fasi, in cui, come vedremo, la temperatura rimane costante. Ad esempio, nel caso della scala Celsius si sceglie una miscela di acqua e ghiaccio per fissare il punto a 0°C e l'acqua che bolle per il punto a 100°C (alla pressione atmosferica che corrisponde a 1 atm). Si noti che questi valori numerici, 0°C e 100°C , sono scelti *per definizione*, in modo da avere esattamente 100 gradi tra il punto di congelamento dell'acqua e il suo punto di ebollizione.

La scala di temperatura adottata nel Sistema Internazionale è la cosiddetta **Scala assoluta (Kelvin)** **scala Kelvin** o **scala assoluta**, i cui gradi si indicano con il simbolo K. Anche se i valori *numerici* della scala Kelvin e di quella Celsius non coincidono (a pressione atmosferica l'acqua ghiaccia a 273.15 K e bolle a 373.15 K), il Kelvin, inteso come intervallo di un solo grado, è uguale al grado Celsius (tra il punto di ebollizione e il punto di solidificazione dell'acqua, che diventa ghiaccio, c'è un intervallo di 100 K così come di 100°C).

Scala termodinamica Accanto alla scala assoluta abbiamo anche la **scala termodinamica**, basata sulle proprietà della macchina termica di Carnot, che discuteremo in dettaglio alla fine del capitolo 10. Questa scala si ottiene partendo da considerazioni puramente termodinamiche che utilizzano il cosiddetto primo teorema di Carnot, senza fare riferimento ad una proprietà termometrica di un sistema fisico specifico. Ha, quindi, un carattere universale.

I comuni termometri analogici sfruttano la dilatazione termica di una sostanza liquida, gassosa o solida che verrà trattata nel capitolo 3.

La dilatazione termica

IL CAPITOLO precedente terminava mostrando come sia possibile associare un numero all'indice dello stato termico di un corpo, che chiamiamo temperatura, partendo da una proprietà termometrica di un sistema. Nel caso dei termometri analogici, questa proprietà è in genere legata alla variazione del volume di un sistema in funzione del suo stato termico. Pensiamo, ad esempio, alla colonnina di fluido che sale lungo il capillare di un termometro clinico o di laboratorio all'aumentare della temperatura. In questo capitolo affronteremo la questione della dilatazione termica di un solido (considerazioni analoghe sono applicabili a un fluido) e a quella di un gas. In quest'ultimo caso arriveremo ad introdurre le leggi di Boyle–Mariotte, di Charles e di Gay-Lussac.

3.1 La dilatazione termica dei solidi

Per definire lo stato di un sistema (omogeneo e con massa e composizione costanti nel tempo) bastano poche **coordinate termodinamiche**. Nel corso del nostro viaggio incontreremo sistemi che, per esempio, possono essere definiti assegnando:

- pressione, p ;
- volume, V ;
- temperatura, t .

Si noti che, per la temperatura, abbiamo scelto di utilizzare il simbolo t , minuscolo, per indicare che stiamo considerando una scala generica. In queste

pagine, come di consueto nei testi di termodinamica, riserverò la lettera maiuscola T per la temperatura assoluta, tranne quando scritto esplicitamente.

L'esperienza insegna che, in generale, assegnate due delle grandezze sopra elencate, la terza è fissata. Se, a titolo di esempio, pensiamo ad un cubo di metallo e scegliamo come variabili *indipendenti* la pressione p e la temperatura t di un sistema fisico, allora il suo volume V dipenderà da quelle coordinate termodinamiche, ovvero:

$$V(p, t).$$

Nella vita di tutti i giorni la pressione rimane pressoché costante durante i tempi di osservazione e, anche qui, per ora assumeremo che p non vari. Quindi abbiamo semplicemente:

$$V(t).$$

Se, ora, misuriamo il volume $V_0 = V(t_0)$ del nostro cubo ad una data temperatura t_0 , per una variazione di temperatura $\Delta t = t - t_0$ possiamo scrivere:

$$V(t) = V_0 [1 + \beta \Delta t + \gamma (\Delta t)^2 + \dots].$$

Quando le variazioni di temperatura non sono molto elevate (qualche decina di gradi) solitamente si osserva che $\beta \Delta t \gg \gamma (\Delta t)^2$ e si ottiene la semplice relazione *lineare*:

$$V(t) \approx V_0 (1 + \beta \Delta t).$$

Definendo $\Delta V = V(t) - V_0$, la relazione precedente si riscrive come:

$$\Delta V \approx V_0 \beta \Delta t, \quad (3.1)$$

da cui osserviamo come la variazione di volume sia direttamente proporzionale alla variazione di temperatura. Il coefficiente β , caratteristico di ogni materiale o sostanza, è detto **coefficiente di dilatazione volumetrica**. Solitamente β è positivo, il che implica che, riscaldando il sistema, questo aumenta il suo volume. Tuttavia ci sono casi in cui questo non è vero e l'acqua ne è un esempio: per temperature comprese tra il punto di solidificazione a pressione atmosferica, 0°C , e 4°C il volume dell'acqua aumenta diminuendo la temperatura. Anche la densità del ghiaccio è minore di quella dell'acqua a temperatura ambiente e comprendiamo, quindi, il motivo per cui i cubetti di ghiaccio galleggiano in un bicchiere di acqua. Per temperature superiori ai 4°C l'acqua si comporta come le altre sostanze.

In maniera simile possiamo anche valutare la variazione di volume ΔV di una sostanza in funzione di una variazione di pressione Δp , mantenendo costante la temperatura:

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx -\chi \Delta p, \quad (3.2)$$

dove χ è il **coefficiente di compressibilità**. In questo caso χ è sempre positivo e l'esperienza insegna che, comprimendo un sistema, il suo volume diminuisce. Vedremo nel capitolo 17 che questa osservazione è una conseguenza dei criteri di stabilità termodinamica.

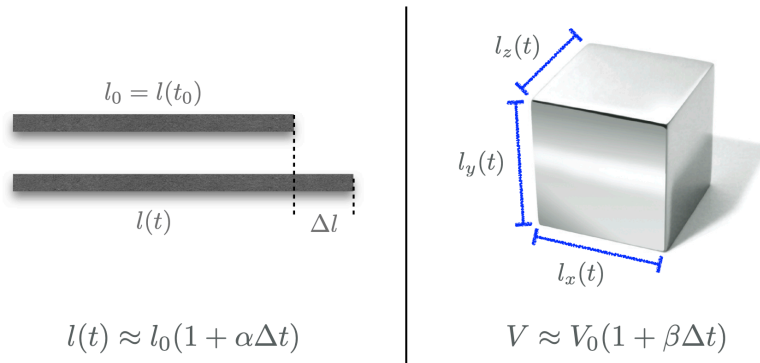


Figura 3.1: Dilatazione termica lineare (sinistra) e dilatazione termica volumetrica (destra).

Prima di procedere oltre, ricordiamo che data la funzione $f(x, y)$, la scrittura:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$

indica che la derivata di f è fatta rispetto a x mantenendo costante y . Ora, dal momento che il volume V dipende dalla pressione p e dalla temperatura t , ovvero $V(p, t)$, utilizzando il calcolo differenziale otteniamo:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t dp$$

e, dal confronto con le (3.1) e (3.2), possiamo concludere che:

$$dV = V_0(\beta dt - \chi dp),$$

dove abbiamo definito:

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \quad \text{e} \quad \chi = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t.$$

Ritroveremo queste quantità nel capitolo 17 quando tratteremo le **funzioni di risposta**.

3.1.1 La dilatazione termica lineare

Quando una delle tre dimensioni di un sistema fisico, diciamo quella lungo un ipotetico asse x , è molto più grande rispetto alle altre due lungo y e z , come nel caso di un binario di un treno, allora la dilatazione termica diventa molto più evidente in quella specifica direzione. In questo caso si parla di **dilatazione termica lineare** dal momento che solamente una componente, in pratica, mostra una variazione apprezzabile (si veda la parte sinistra della figura 3.1).

Ragionamenti analoghi a quanto fatto sopra ci portano alla conclusione che, indicando con $l(t)$ la lunghezza di un oggetto lungo una data direzione, allora:

$$l(t) \approx l_0(1 + \alpha \Delta t), \quad (3.3)$$

Coefficiente di dilatazione lineare dove $l_0 = l(t_0)$ è la lunghezza ad una temperatura assegnata t_0 e α è il **coefficiente di dilatazione lineare**.

Spostiamo l'attenzione sulla parte destra della figura 3.1, dove ho rappresentato un cubo con le rispettive lunghezze dei tre spigoli alla temperatura t , ovvero $l_x(t)$, $l_y(t)$ e $l_z(t)$. Partendo da ragionamenti puramente geometrici, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} V(t) &= l_x(t) \times l_y(t) \times l_z(t), \\ &= V_0(1 + \alpha \Delta t)^3 \\ &\approx V_0(1 + 3\alpha \Delta t), \end{aligned} \quad (3.4)$$

dove $V_0 = l_0^3$ e, in presenza di una sostanza omogenea e isotropa, abbiamo considerato lo stesso coefficiente di dilatazione lineare lungo le tre dimensioni. Per ottenere la (3.4), abbiamo trascurato i termini proporzionali a $(\alpha \Delta t)^k$ per $k \geq 2$ in quanto $\alpha \Delta t \gg (\alpha \Delta t)^k$. Si osservi, infine, che, confrontando la (3.4) con la (3.1), si trova un legame tra il coefficiente di dilatazione volumetrica e quello di dilatazione lineare:

$$\beta = 3\alpha.$$

È opportuno sottolineare che le considerazioni fatte in questo luogo assumono anche che i vari coefficienti introdotti siano *costanti*, ovvero non dipendano a loro volta dalla temperatura e dalla pressione. Questo può essere ritenuto vero e accettabile solo in presenza di intervalli di temperatura Δt di alcune decine di gradi, oltre le quali occorre tenere conto anche degli eventuali effetti di dilatazione non lineare.

Nelle tabelle 3.1 e 3.2 a pagina 15 abbiamo riportato alcuni valori dei coefficienti di dilatazione termica lineare e volumetrica, rispettivamente, per alcuni solidi e liquidi, per cui valgono dei ragionamenti del tutto analoghi a quelli fatti per i solidi.

3.2 La dilatazione termica dei gas ideali

Dopo aver visto cosa accade a solidi e liquidi, passiamo ora ai gas. Per ora studieremo il comportamento dei gas in condizioni tali per cui possono essere considerati **ideali** o *perfetti*.

In presenza di un gas ideale si assume che:

- le molecole del gas siano puntiformi e non interagenti;
- gli urti tra le molecole siano di tipo elastico (si conservi l'energia cinetica) e, tra un urto e l'altro, il moto sia di tipo rettilineo e uniforme;

Sostanza	α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Piombo	29×10^{-6}
Alluminio	23×10^{-6}
Rame	17×10^{-6}
Cemento armato	14×10^{-6}
Ferro/Acciaio	12×10^{-6}
Vetro (normale)	9×10^{-6}
Vetro (pyrex)	3×10^{-6}
Diamante	1.3×10^{-6}

Tabella 3.1: Coefficienti di dilatazione termica lineare di alcune sostanze solide a circa 27°C (300 K) e alla pressione di 1 atm.

Sostanza	β ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Acqua (1°C)	-0.05×10^{-3}
Acqua	0.21×10^{-3}
Alcol etilico	1.01×10^{-3}
Benzene	1.18×10^{-3}
Glicerina	0.49×10^{-3}
Mercurio	0.18×10^{-3}
Petrolio	0.90×10^{-3}

Tabella 3.2: Coefficienti di dilatazione termica volumetrica di alcune sostanze liquide a 27°C (300 K) e alla pressione di 1 atm. Si noti il valore negativo del coefficiente dell'acqua sotto i 4°C : diminuendo la temperatura il suo volume aumenta con conseguente diminuzione della densità.

- o la distribuzione delle molecole sia uniforme e isotropa;
- o non si abbia nessun attrito tra le molecole e le pareti del contenitore (l'energia si conservi).

Un gas reale può essere assimilato a un gas ideale per **pressioni sufficientemente basse** (gas rarefatto) e **temperature alte**. Per quanto riguarda la richiesta sulla temperatura, sarà più chiaro il perché quando avremo discusso il legame tra le proprietà macroscopiche di un gas e quelle microscopiche nel capitolo 5.

Per identificare lo stato di un gas si utilizzano come coordinate termodinamiche la sua pressione p la sua temperatura t e il volume del suo contenitore V . Come vedremo e dimostreremo tra poco, in realtà solo due di queste coordinate sono necessarie per identificare lo stato del gas, in quanto la terza risulta univocamente determinata. Per ottenere questo risultato se-

guiremo un approccio basato su osservazioni “storiche” che hanno portato ad altrettante leggi.

Legge di Boyle–Mariotte ($T = \text{cost.}$) La prima osservazione, che è anche la più antica, ci porta ad enunciare la legge che lega la variazione di pressione e volume di un gas ideale quando la sua temperatura è mantenuta costante (**trasformazione isoterma**). Questa, nota come **legge di Boyle–Mariotte**, afferma che:

$$pV = \text{costante.} \quad (\text{temperatura costante, isoterma}) \quad (3.5)$$

Legge di Charles ($p = \text{cost.}$) Passiamo alla seconda osservazione, nota come **legge di Charles**, che riguarda il comportamento di un gas ideale soggetto ad una variazione di temperatura $\Delta t = t - t_0$ ottenuta mantenendo la pressione p costante (**trasformazione isobara**). In questo caso si osserva che, per mantenere la pressione costante, occorre variare il volume secondo la legge:

$$V = V_0(1 + \alpha \Delta t),$$

dove V_0 è il volume occupato dal gas alla temperatura iniziale t_0 espressa in gradi centigradi (scala Celsius) e

$$\alpha = \frac{1}{273.15 \text{ } ^\circ\text{C}} \quad (3.6)$$

è una *costante universale*, nel senso che non dipende dal gas.

Legge di Gay-Lussac ($V = \text{cost.}$) Cosa accade, ora, se variamo la temperatura del gas mantenendo fisso il suo volume V (**trasformazione isocora**)? Se indichiamo con p_0 la pressione iniziale del gas a t_0 , si ottiene la **legge di Gay-Lussac**, secondo cui:

$$p = p_0(1 + \alpha \Delta t),$$

e α è ancora data dalla (3.6).

I più attenti di voi avranno osservato che il valore numerico 273.15, se espresso in Kelvin, corrisponde a quello di solidificazione dell’acqua a pressione atmosferica, ovvero $T_0 = 273.15 \text{ K}$ (si veda il paragrafo 2.5), dove abbiamo utilizzato la lettera maiuscola per la temperatura in quanto espressa secondo la scala assoluta. Se, ora, definiamo:

$$T = t \frac{\text{K}}{^\circ\text{C}} + T_0, \quad (3.7)$$

che ci permette di convertire la temperatura t espressa in gradi centigradi in T espressa in Kelvin, dalla (3.7) segue che (numericamente):

$$\Delta T = \Delta t,$$

e la legge di Charles e quella di Gay-Lussac si possono riscrivere come

$$V = V_0 \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right) = V_0 \frac{T}{T_0}, \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad (p \text{ costante, isobara})$$

e

$$p = p_0 \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right) = p_0 \frac{T}{T_0}, \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} \quad (V \text{ costante, isocora})$$

rispettivamente, dove V_0 e p_0 ora si riferiscono ai valori del volume e della pressione misurati a $t = 0^\circ\text{C}$.

È interessante osservare che, fissato il volume di un gas, dalla legge di Gay-Lussac segue:

$$T \propto p, \quad (3.8)$$

e, quindi, si può considerare la pressione del gas come una proprietà termometrica da cui costruire un termometro: è questo il principio di funzionamento del termometro a gas (si veda a tal riguardo il paragrafo 10.6).

3.3 L'equazione di stato dei gas ideali

Le tre leggi incontrate nel paragrafo precedente derivano, in realtà, da una legge unica, che possiamo ricavare nel modo seguente. Consideriamo un gas ideale caratterizzato dalle coordinate termodinamiche iniziali V_0 , p_0 e T_0 e gli facciamo eseguire un'espansione isobara (la pressione rimane costante) che lo porta alla temperatura finale T . Il volume corrispondente, V' , si può ottenere dalla legge di Charles:

$$V' = V_0 \frac{T}{T_0}.$$

Adesso il gas si trova nello stato caratterizzato da V' , p_0 e T . Eseguiamo una trasformazione isoterma (la temperatura non varia) raggiungendo una pressione finale p e un volume finale V . Grazie alla legge di Boyle-Mariotte sappiamo che $pV = p_0V'$ e, usando l'espressione di V' , si ha:

$$pV = p_0 \left(V_0 \frac{T}{T_0} \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}.$$

Dal momento che i valori finali V , p e T possono essere scelti a piacere (possiamo trovare sempre una coppia di trasformazioni isobara e isoterma per raggiungere questo stato finale partendo dallo stato iniziale V_0 , p_0 e T_0) concludiamo che, per un gas ideale:

$$\frac{pV}{T} = \text{costante}.$$

Questa costante, che vale per *tutti* i gas ideali, si indica con R ed è chiamata **Costante universale dei gas** (R).

Le osservazioni sperimentali mostrano che 1 mole di gas a $T = 273.15\text{K}$ (0°C) e alla pressione di 1 atm (101325 Pa) occupa un volume $V = 22.415\text{L}$ ($22.415 \times 10^{-3}\text{m}^3$) e, quindi, si può calcolare esplicitamente:

$$R = 8.314\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1},$$

che, a volte, viene espressa anche con le seguenti unità di misura:

$$R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

In questo modo, estendendo il calcolo a n moli, si arriva a scrivere l'**equazione di stato dei gas perfetti (o ideali)**, nota anche come **equazione di Clapeyron**:

$$pV = nRT.$$

Ricordiamo, per completezza, che il numero di moli n è legato alla massa totale del gas M_{tot} tramite la relazione $n = M_{\text{tot}}/\mathcal{M}$, dove \mathcal{M} è la massa molare del gas, che corrisponde al valore numerico della massa molecolare espresso in grammi. Il numero di molecole per mole è dato dalla costante di Avogadro $\mathcal{N}_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Il calore

ANCHE SE spesso si tende a identificare quello che chiamiamo comunemente “calore” come una *forma* di energia, in realtà non lo è. Si tratta piuttosto di una *modalità* di trasferimento dell’energia. In questo capitolo vedremo come l’energia si trasferisce sotto forma di calore a causa di una differenza di temperatura e introdurremo i concetti di calore specifico e di capacità termica.

4.1 Il trasferimento di energia e il calore

Nel capitolo 2 avevamo definito la temperatura utilizzando le parole di Maxwell, secondo cui «la temperatura è un indice dello stato termico di un corpo che descrive l’attitudine di esso a scambiare *calore* con altri corpi». Rileggendo la definizione, appare chiaro che il calore risulta essere una modalità di trasferimento di energia, poiché si scambia tra corpi o sistemi. Inoltre, perché possa avvenire tale trasferimento occorre avere o creare una *differenza di temperatura*. In questo senso, si può fare un’analogia equiparando, per così dire, il calore a un fluido (che veniva chiamato *calorico*) che scorre tra due corpi, ma si tratta solo di un’idea che, ahimè, può anche condurre a conclusioni errate.

In questo paragrafo daremo una definizione del calore di tipo calorimetrico, misurando una qualche variazione di temperatura di un sistema. Un’esperienza semplice che possiamo fare è legata all’attrito: se sfregiamo tra di loro le nostre mani compiamo sicuramente del lavoro, ma questa energia viene in pratica convertita quasi completamente in calore per via dell’attrito. Concludiamo che abbiamo *convertito il lavoro in calore*. Possiamo trovare

anche degli esempi più “fisici” in cui sia possibile quantificare il lavoro e la variazione di temperatura.

Mulinello di Joule

Pensiamo ad un recipiente adiabatico contenente acqua in cui è immerso un mulinello rotante: anche in questo caso, l’attrito che si genera tra le pale del mulinello e l’acqua ne causa un aumento di temperatura. Il fisico inglese James P. Joule trovò un modo per valutare il lavoro compiuto dal mulinello misurando anche la variazione di temperatura dell’acqua: studieremo a suo tempo il famoso esperimento del “mulinello di Joule”. Accanto al lavoro meccanico possiamo anche pensare al calore (si legga sempre “l’energia trasferita sotto forma di calore”) generato da una resistenza elettrica percorsa da una corrente e immersa in acqua (anche questo esperimento è stato eseguito da Joule): in questo caso il lavoro speso per mettere in moto le cariche è convertito in calore che provoca un aumento della temperatura dell’acqua.

Fino ad ora abbiamo considerato esempi in cui il sistema che compie lavoro (mulinello e resistenza) era a contatto diretto con quello in cui si osservava la variazione di temperatura (acqua). Tuttavia possono esserci altre modalità di trasferimento di calore (si veda il capitolo 9): il Sole estivo può scaldare un bicchiere d’acqua nonostante l’enorme distanza e, per considerare un esempio più vicino a noi, il fuoco di un fornello a gas trasferisce calore all’acqua contenuta in una pentola, pur non venendo a contatto diretto con essa. In questi ultimi due casi il riscaldamento dell’acqua è dovuto al passaggio di “qualcosa” dal sistema a temperatura maggiore (Sole e fornello) a quello a temperatura minore (acqua). Possiamo affermare che:

IL CALORE (definizione calorimetrica)

Il calore è ciò che passa da un sistema ad un altro in virtù della *differenza finita di temperatura* esistente tra essi.

Lavoro meccanico di una forza

Dal momento che in tutti gli esempi menzionati si ottiene lo stesso risultato finale (riscaldamento dell’acqua) compiendo lavoro meccanico o scambiando calore, siamo portati a indurre che **il lavoro e il calore sono due forme di trasferimento di energia**. Pensiamo, a tal riguardo, all’esempio meccanico di una forza: il lavoro della forza viene identificato solo nel momento in cui la forza provoca uno spostamento (e ci sia, chiaramente, una proiezione non nulla della forza sulla direzione dello spostamento). In maniera analoga, possiamo identificare il calore quando esso si trasferisce tra due sistemi con temperature differenti.

Vedremo che l’energia associata al calore è *disordinata*, nel senso che è legata al moto disordinato, caotico delle molecole che costituiscono i sistemi: occorrerà una *macchina termica* per trasformare tale energia disordinata in ordinata e poter compiere del lavoro, trasformandola in energia “raffinata” e, quindi, utile.

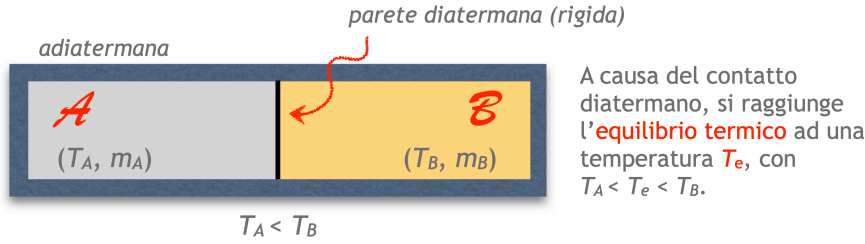


Figura 4.1: Due sistemi con diversa temperatura iniziale sono posti a contatto diatermano e raggiungono una temperatura di equilibrio.

4.2 Il calore specifico

Passiamo ad un'analisi più quantitativa di quanto introdotto fino ad ora. Nella figura 4.1 abbiamo rappresentato schematicamente una situazione in cui due sistemi \mathcal{A} e \mathcal{B} inizialmente alla temperatura T_A e T_B , rispettivamente, vengono messi a contatto diatermano. Assumiamo che il sistema complessivo sia racchiuso da una parete adiatermana e, quindi, non interagisca con l'ambiente circostante. Avrete sicuramente eseguito delle esperienze simili e avrete osservato che, dopo un certo tempo, i due sistemi raggiungono una temperatura di equilibrio T_e . Se $T_A < T_B$ allora $T_A < T_e < T_B$. In realtà, uno studio più accurato mostrerebbe che T_e dipende dalle masse m_A e m_B dei due sistemi, ricavando una relazione del tipo:

$$(T_e - T_A) = \zeta \frac{m_B}{m_A} (T_B - T_e), \quad (4.1)$$

dove ζ è una costante di proporzionalità che dipende dalla sostanza dei due sistemi e che può essere scritta come:

$$\zeta = \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A},$$

essendo \bar{c}_A e \bar{c}_B due grandezze caratteristiche (medie sull'intervallo di temperature in gioco) dei sistemi \mathcal{A} e \mathcal{B} , rispettivamente. Sostituendo l'espressione di ζ nella (4.1) e riordinando i due membri dell'equazione risultante, si ha:

$$m_A \bar{c}_A (T_e - T_A) = m_B \bar{c}_B (T_B - T_e).$$

Come dicevamo nel paragrafo precedente, tra i due sistemi è passato del calore ed ecco che la quantità:

$$Q_A = m_A \bar{c}_A (T_e - T_A) > 0 \quad (4.2)$$

corrisponde al calore *assorbito* dal sistema \mathcal{A} a temperatura minore, mentre

$$Q_B = m_B \bar{c}_B (T_e - T_B) < 0 \quad (4.3)$$

è il calore *ceduto* dal sistema \mathcal{B} a temperatura maggiore. In definitiva abbiamo il bilancio:

$$Q_A = -Q_B,$$

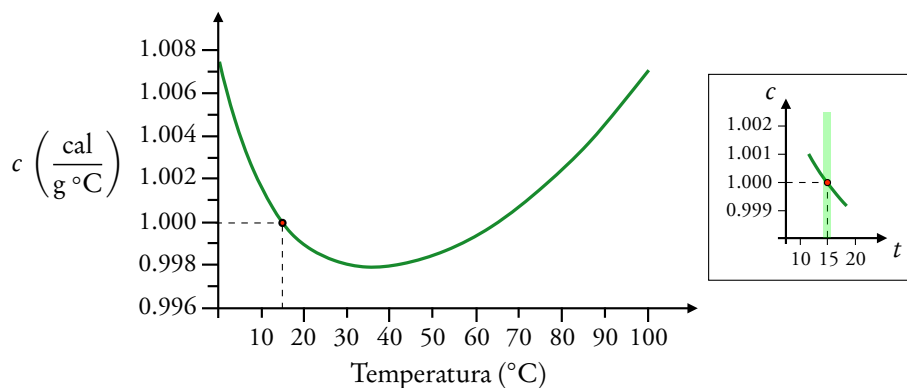


Figura 4.2: Andamento del calore specifico dell'acqua in funzione della temperatura a pressione atmosferica. Nell'ingrandimento è rappresentato il calore specifico intorno a 15.0 °C mentre la regione verde indica l'intervallo compreso tra 14.5 °C e 15.5 °C.

Calore assorbito e
calore ceduto dal
sistema

ovvero, essendo il sistema complessivo isolato, il calore ceduto da \mathcal{B} è assorbito completamente da \mathcal{A} . Come avrete notato, un $Q > 0$ è associato ad un calore assorbito dal sistema, mentre un $Q < 0$ corrisponde ad uno ceduto.

Se indichiamo con $Q > 0$ la quantità di calore che è necessario trasferire ad un sistema di massa m per ottenerne una variazione di temperatura ΔT , allora la grandezza:

$$\bar{c} = \frac{Q}{m \Delta T}$$

corrisponde alla quantità di calore che occorre somministrare all'unità di massa di un sistema per aumentarne di 1 grado la temperatura.

Calore specifico

Possiamo ora introdurre quello che si chiama **calore specifico** ad una data temperatura T come:

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT},$$

dove δQ è la quantità infinitesima di calore da somministrare al corpo di massa m per innalzarne la temperatura da T a $T + dT$. Si noti che il simbolo δQ e non dQ sta ad indicare che la quantità infinitesima di calore non è un differenziale esatto, ma dipende dal processo specifico utilizzato per somministrare il calore o, più semplicemente, dalla trasformazione.

4.3 Il calore specifico dell'acqua e la caloria

In figura 4.2 è mostrato l'andamento del calore specifico dell'acqua in funzione della temperatura, che, come si osserva, non è costante. Tuttavia, se consideriamo il piccolo intervallo tra 14.5 °C e 15.5 °C (si veda la regione verde dell'ingrandimento in figura) l'andamento del calore specifico è con buona approssimazione lineare. Per questo motivo, si *definisce* la **caloria**, l'unità di misura del calore, nel modo seguente:

Sostanza	Calore specifico (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)	Intervallo di temperatura (°C)
Acqua	1	14 ÷ 16
Alcol etilico	0.58	16 ÷ 18
Ghiaccio	0.53	0 ÷ 10
Alluminio	0.21	16 ÷ 18
Vetro	0.18	0
Ferro	0.12	20 ÷ 100
Rame	0.095	20 ÷ 100
Argento	0.056	15 ÷ 100
Oro	0.031	18 ÷ 99
Mercurio	0.0315	40

Tabella 4.1: Calori specifici di alcune sostanze e l'intervallo di temperatura per cui si può ritenere costante con buona approssimazione.

LA CALORIA (cal)

La caloria è la quantità di calore da somministrare a 1 grammo di acqua distillata per aumentarne la temperatura da 14.5 °C a 15.5 °C.

Chiaramente, trattandosi di un intervallo di temperatura, anche qui si dovrà considerare un calore specifico *medio*, ma, trattandosi di un *andamento lineare* nella temperatura, il valor medio è esattamente il valore assunto alla temperatura di 15.0 °C che, dunque, corrisponde *per definizione* a:

Calore specifico dell'acqua

$$c_{\text{acqua}} = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1}.$$

Nella tabella 4.1 sono riportati i valori dei calori specifici di alcune sostanze.

4.4 La capacità termica

Mentre il calore specifico c è una proprietà intensiva, come tutte le proprietà "specifiche", la **capacità termica**, definita come:

Capacità termica

$$C = mc = \frac{\delta Q}{dT},$$

è estensiva, in quanto direttamente proporzionale alla massa m della sostanza in esame. In altre parole, mentre il calore specifico riguarda le *proprietà*

termiche di una sostanza, la capacità termica si riferisce alle *proprietà termiche di un corpo*.

Per definizione la capacità termica indica la quantità di calore da fornire ad una massa m di sostanza per provocarne l'innalzamento di temperatura di un grado. Possiamo anche definire una capacità termica *media*:

$$\bar{C} = m\bar{c} = \frac{Q}{\Delta T},$$

dove fornendo il calore Q il corpo di massa m ha una variazione di temperatura ΔT .

4.5 Il termostato o sorgente di calore

Sorgente di calore Un **termostato** o **sorgente di calore** è un sistema fisico in grado di fornire o assorbire calore senza variare (apprezzabilmente, aggiungerei) la sua temperatura. Ricordando la definizione di capacità termica, significa che un termostato ne ha una infinita, dal momento che deve essere $\Delta T = 0$ per $Q \neq 0$. Dal punto di vista fisico, essendo $\bar{C} = m\bar{c}$, occorre avere un corpo con una massa sufficientemente grande per ottenere una capacità termica molto più grande rispetto a quelle degli altri sistemi fisici con cui interagisce scambiando calore.

L'acqua ha il calore specifico maggiore Riguardando i valori dei calori specifici riportati nella tabella 4.1, si può osservare che l'acqua ha il calore specifico maggiore. In natura l'acqua rappresenta un elemento che tende a mitigare le escursioni termiche dell'ambiente svolgendo, di conseguenza, una azione stabilizzatrice sul clima dovuta alla grande capacità termica dei laghi e dei mari.

4.6 Il calorimetro

Calorimetro delle mescolanze Il calore specifico di una sostanza può essere misurato utilizzando il **calorimetro delle mescolanze**, che è rappresentato schematicamente in figura 4.3. In un contenitore adiabatermano viene versata una massa nota m_0 di acqua distillata alla temperatura T_0 e con calore specifico c_0 (che è noto, vedi figura 4.2). Il calorimetro è equipaggiato con un termometro per misurare la temperatura dell'acqua che è resa uniforme utilizzando un agitatore.

Per misurare un calore specifico c sconosciuto di una sostanza di massa nota m , in primo luogo si porta tale massa ad una temperatura T (nota anch'essa) che supporremo maggiore di quella dell'acqua distillata, $T > T_0$. In seguito, il corpo viene immerso nell'acqua del calorimetro e si attende il raggiungimento dell'equilibrio termico, per cui si avrà:

$$m_0 c_0 (T_e - T_0) = m c (T - T_e),$$

essendo T_e la temperatura di equilibrio, da cui si ricava facilmente:

$$c = c_0 \frac{m_0}{m} \left(\frac{T_e - T_0}{T - T_e} \right).$$

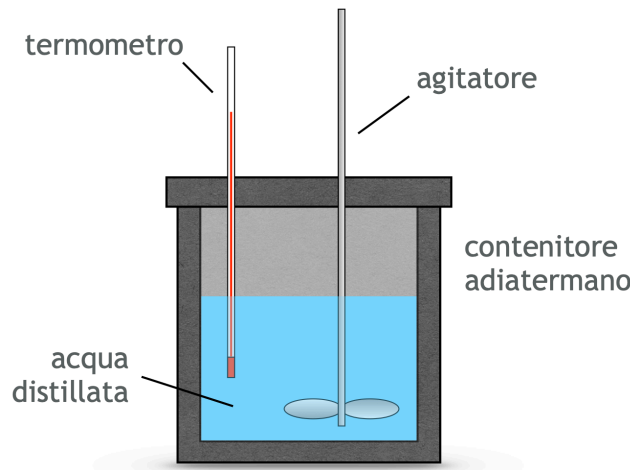


Figura 4.3: Rappresentazione schematica di un calorimetro delle mescolanze con i suoi elementi principali.

Vi sarete, però, accorti che nella procedura descritta sopra abbiamo trascurato la presenza del termometro, dell'agitatore e, eventualmente, anche delle pareti del contenitore, che possono assorbire parte del calore ceduto dal corpo di cui si vuole misurare il calore specifico... Per tenere conto di questo possibile problema, si utilizza il cosiddetto **equivalente in acqua del calorimetro**, ovvero quella massa di acqua che assorbe lo stesso calore di tutte le componenti del calorimetro. Per misurare questa massa equivalente, che indichiamo con m_{eq} , viene versata nel contenitore ancora la massa m_0 di acqua distillata alla temperatura T_0 a cui, però, si aggiunge un'altra massa nota m' di acqua distillata ad una temperatura T' . Quest'ultima non deve essere molto differente da T_0 , in modo che il calore specifico non vari apprezzabilmente durante la misura. Ora, il bilancio dello scambio di calore si scrive:

Equivalente in acqua

$$(m_0 + m_{\text{eq}})c_0(T'_e - T_0) = m'c_0(T' - T'_e),$$

dove T'_e è la temperatura di equilibrio e si noti che, nel calcolo, alla massa iniziale m_0 è stata aggiunta la massa equivalente incognita m_{eq} . Risolvendo si ha:

$$m_{\text{eq}} = \frac{m'(T' - T'_e) - m_0(T'_e - T_0)}{T'_e - T_0}.$$

e il calore specifico incognito della sostanza sarà dato da:

$$c = c_0 \frac{m_0 + m_{\text{eq}}}{m} \left(\frac{T'_e - T_0}{T' - T'_e} \right),$$

dove risulta chiaro il significato fisico di m_{eq} . Per completezza ricordiamo che il risultato della misura si riferisce al *valore medio* del calore specifico entro l'intervallo $[T'_e, T']$ e, quindi, le due temperature non devono essere troppo differenti tra loro soprattutto in presenza di sostanze in cui c varia sensibilmente con T .

Elementi di teoria cinetica dei gas

LA TERMODINAMICA, nata quando non si aveva ancora consapevolezza dell'esistenza di un mondo microscopico fatto di atomi e molecole, si occupa della descrizione di un sistema utilizzando parametri macroscopici come la pressione e il volume. La teoria cinetica dei gas, di cui vedremo alcuni aspetti basilari, mette in relazione i parametri macroscopici con i *valori medi* di grandezze microscopiche, come, ad esempio, la velocità e l'energia cinetica delle molecole.

5.1 Il gas ideale o perfetto

Abbiamo già incontrato il gas ideale nel capitolo 3 dove avevamo ricavato l'equazione di Clapeyron, $pV = nRT$, che ne definisce lo stato una volta assegnato il numero di moli n e due delle coordinate macroscopiche tra p , V e T . Ricordiamo che un gas ideale è caratterizzato da:

- molecole che si muovono di moto rettilineo tra due urti consecutivi;
- urti elastici tra le molecole;
- distribuzione uniforme delle particelle;
- distribuzione molecolare isotropa (non sono presenti direzioni o posizioni privilegiate);
- contenitore con pareti rigide su cui gli urti sono elastici, senza attriti.

La teoria cinetica dei gas studia il legame tra le proprietà microscopiche che caratterizzano le molecole, come le velocità, con quantità misurabili macroscopicamente quali la pressione e la temperatura. Per questa trattazione

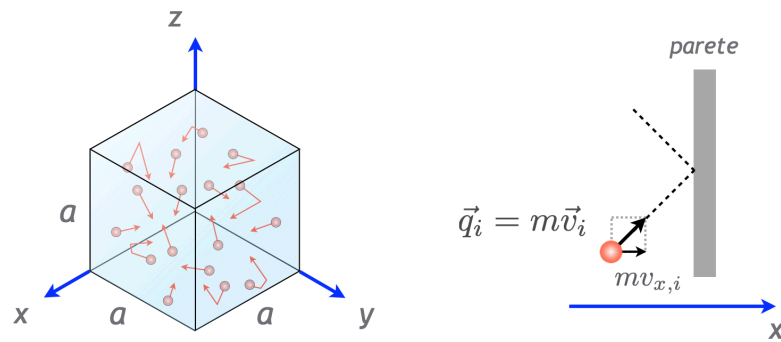


Figura 5.1: (Sinistra) Rappresentazione schematica delle molecole di un gas ideale in un contenitore cubico di lato a . (Destra) Urto elastico della molecola i -esima con la parete nella direzione x . Si veda il testo per i dettagli.

si assume, in generale, che il gas ideale sia formato da moltissime molecole non interagenti e che tra due urti queste si muovano con moto rettilineo uniforme (casuale) con velocità elevate ($\sim 10^2, 10^3 \text{ ms}^{-1}$) nello spazio vuoto (la distanza tra le molecole, in media, è di centinaia di volte il raggio molecolare).

5.2 La pressione e la legge di Joule–Clausius

Assumiamo che un gas ideale, formato da N particelle identiche di massa m , sia contenuto in un recipiente di forma cubica di lato a , come rappresentato in figura 5.1 a sinistra. Ogni molecola del gas avrà una sua velocità con cui è libera di muoversi tra un urto elastico e un altro (con le molecole o le pareti). Indichiamo la velocità della i -esima particella con:

$$\vec{v}_i = (v_{x,i}, v_{y,i}, v_{z,i}),$$

a cui è associata la quantità di moto:

$$\vec{q}_i = m\vec{v}_i.$$

Nel seguito calcoleremo la pressione esercitata da questa particella a causa dell'urto con una parete.

Per iniziare, studiamo quello che avviene sulla parete perpendicolare alla direzione x , come illustrato in figura 5.1 a destra. Durante l'urto la variazione della componente lungo x della quantità di moto della molecola è data (in modulo) da:

$$\Delta q_{x,i} = 2mv_{x,i},$$

a causa dell'inversione del moto. Dal momento che, tra i vari urti, la molecola si muove di moto rettilineo uniforme, l'intervallo di tempo $\Delta\tau$ necessario perché la molecola urti nuovamente la stessa parete sarà dato dal tempo impiegato a percorrere la distanza $2a$:

$$\Delta\tau_i = \frac{2a}{v_{x,i}}.$$

Con un calcolo più raffinato si può mostrare che questo risultato vale anche quando la molecola del gas ideale urta altre molecole durante il tragitto: si tratta di una conseguenza della conservazione della quantità di moto. Applicando il **teorema dell'impulso**, segue che la forza media (visto che stiamo considerando l'intervallo di tempo tra due urti successivi) esercitata sulla parete dalla i -esima molecola a causa dell'urto è:

$$F_{x,i} = \frac{\Delta q_{x,i}}{\Delta \tau_i} = \frac{m v_{x,i}^2}{a},$$

e la pressione media conseguente risulta essere (la superficie della parete è a^2):

$$p_{x,i} = \frac{F_{x,i}}{a^2} = \frac{m v_{x,i}^2}{a^3}.$$

La pressione totale esercitata sulle pareti perpendicolari alla direzione x sarà quindi data dalla somma delle pressioni esercitate in media dalle singole molecole, ovvero:

$$p_x = \sum_{i=1}^N p_{x,i} = \frac{m}{a^3} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2,$$

e, moltiplicando e dividendo per il numero complessivo di molecole N abbiamo:

$$p_x = \frac{Nm}{a^3} \frac{\sum_{i=1}^N v_{x,i}^2}{N}.$$

Introducendo la densità del gas

$$\rho = \frac{Nm}{a^3}$$

e la quantità media

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N v_{x,i}^2}{N},$$

otteniamo la seguente espressione:

$$p_x = \rho \langle v_x^2 \rangle.$$

Ragionando in modo analogo si possono ottenere le espressioni per le pressioni p_y e p_z sulle pareti corrispondenti.

Definiamo, ora, la **velocità quadratica media**:

$$v_{\text{qm}} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}. \quad (5.1)$$

Velocità quadratica media

Tuttavia, per l'isotropia del gas ideale, deve essere:

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

e, quindi,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v_{\text{qm}}^2.$$

Pressione: Infine possiamo scrivere la **definizione cinetica della pressione**, che indica il legame tra la pressione p del gas (macroscopica) e la velocità delle sue molecole (microscopica):

$$p = \frac{1}{3} \rho v_{\text{qm}}^2, \quad (5.2)$$

nota anche come **legge di Joule–Clausius**. Questa legge, anche se ricavata partendo da un contenitore cubico, ha validità generale e si applica ad un gas ideale contenuto in un qualsiasi contenitore con pareti rigide. È interessante osservare che p e ρ sono quantità misurabili sperimentalmente e, grazie a queste, è possibile risalire a v_{qm} . Ad esempio, l'aria alla temperatura di 15°C e alla pressione $p = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ ha una densità $\rho = 1.225 \text{ kg m}^{-3}$ e, se la consideriamo come un gas ideale, ricaviamo $v_{\text{qm}} = 498 \text{ m s}^{-1}$.

5.3 Le miscele di gas e la legge di Dalton

Supponiamo, ora, che il nostro gas sia formato da $N^{(1)}, N^{(2)}, \dots, N^{(t)}$ molecole di gas ideali differenti. Il sistema si trova in equilibrio alla temperatura T . Ragionando in modo simile a quanto fatto nel paragrafo precedente, la pressione *totale* esercitata dalle molecole sulla parete x è data da:

$$p_x = \frac{N^{(1)} m^{(1)}}{a^3} \frac{\sum_{i=1}^{N^{(1)}} [v_{x,i}^{(1)}]^2}{N^{(1)}} + \dots + \frac{N^{(t)} m^{(t)}}{a^3} \frac{\sum_{i=1}^{N^{(t)}} [v_{x,i}^{(t)}]^2}{N^{(t)}},$$

dove $v_{x,i}^{(j)}$ è la componente lungo x della velocità associata alla molecola i -esima della specie j -esima e $m^{(j)}$ è la sua massa. Definendo:

$$\langle [v_x^{(j)}]^2 \rangle = \frac{1}{N^{(j)}} \sum_{i=1}^{N^{(j)}} [v_{x,i}^{(j)}]^2,$$

e introducendo la densità della specie j -esima della miscela:

$$\rho^{(j)} = \frac{N^{(j)} m^{(j)}}{a^3},$$

si trova:

$$p_x = \sum_{j=1}^t \rho^{(j)} \langle [v_x^{(j)}]^2 \rangle.$$

In modo analogo si ricavano le espressioni per p_y e p_z .

A questo punto diventa evidente che ogni specie $j = 1, \dots, t$ della miscela avrà la propria velocità quadratica media:

$$v_{\text{qm}}^{(j)} = \sqrt{\langle [v_x^{(j)}]^2 \rangle + \langle [v_y^{(j)}]^2 \rangle + \langle [v_z^{(j)}]^2 \rangle}.$$

Invocando anche in questo caso l'isotropia del gas ideale, si ricava che la pressione p_{tot} della miscela è:

$$p_{\text{tot}} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^t \rho^{(j)} \left[v_{\text{qm}}^{(j)} \right]^2,$$

$$= \sum_{j=1}^t p^{(j)},$$

avendo definito le **pressioni parziali**:

Pressioni parziali

$$p^{(j)} = \frac{1}{3} \rho^{(j)} \left[v_{\text{qm}}^{(j)} \right]^2.$$

Abbiamo così dimostrato che:

Legge di Dalton

LEGGE DI DALTON (LEGGE DELLE PRESSIONI PARZIALI)

La pressione totale esercitata da una miscela di gas ideali è uguale alla somma delle pressioni parziali che sarebbero esercitate dai gas se fossero presenti da soli nello stesso volume occupato dalla miscela.

Utilizzando l'equazione di Clapeyron sappiamo anche che a livello macroscopico:

$$p^{(j)} = \frac{n^{(j)} RT}{V},$$

dove $n^{(j)} = N^{(j)} / \mathcal{N}_A$ e $V = a^3$. Come conseguenza possiamo scrivere:

$$p_{\text{tot}} V = \sum_{j=1}^t n^{(j)} RT,$$

$$= n_{\text{tot}} RT,$$

con $n_{\text{tot}} = \sum_{j=1}^t n^{(j)}$ da cui si ha:

$$p^{(j)} = \xi^{(j)} p_{\text{tot}},$$

che lega la pressione parziale di ogni componente della miscela alla pressione totale mediante la **frazione molare**:

$$\xi^{(j)} = \frac{n^{(j)}}{n_{\text{tot}}}.$$

La legge di Dalton è molto importante quando occorre decidere la composizione di miscele gassose, come ad esempio lo è per i subacquei, per cui la pressione parziale dell'ossigeno respirato dalle bombole deve essere uguale a quella dell'ossigeno atmosferico, ovvero 0.20 atm.

5.4 L'energia interna

Passiamo ora a studiare l'energia. Nell'ipotesi del gas ideale, non ci sono forze di coesione agenti tra le molecole, quindi il contributo all'energia è dovuto solo alla loro energia cinetica. Vedremo nel capitolo 14 come la presenza di forze di interazione tra molecole porti a modificare i risultati presentati in questo paragrafo.

Assumiamo che il gas, formato da N particelle identiche di massa m , si trovi a pressione p in un volume V e a temperatura T . Assumiamo anche che il gas sia **monoatomico** e, di conseguenza, solo l'energia traslazionale¹ contribuisce al computo dell'energia totale.

Energia interna: definizione cinetica La cosiddetta **energia interna** del gas monoatomico, che indichiamo come usuale con U , si ottiene sommando le energie cinetiche delle singole molecole, ovvero:

$$U = \frac{m}{2} \sum_i v_i^2 = \frac{Nm}{2} \frac{\sum_i v_i^2}{N} = \frac{1}{2} M_{\text{tot}} v_{\text{qm}}^2,$$

dove v_i è il modulo della velocità della particella i -esima, $M_{\text{tot}} = Nm$ la massa totale del gas e abbiamo usato la definizione (5.1) per la velocità quadratica media. Se, ora, scriviamo v_{qm}^2 in funzione della pressione del gas grazie alla (5.2) e utilizziamo l'equazione di Clapeyron, $pV = nRT$, ricaviamo l'espressione finale:

$$U = \frac{3}{2} nRT,$$

che mostra il legame tra l'energia interna del gas ideale monoatomico e la sua temperatura assoluta e che è stata verificata sperimentalmente da Joule.

5.5 Temperatura: definizione cinetica

Mettendo insieme la definizione cinetica della pressione (5.2) con l'equazione di Clapeyron e ricordando che $n = M_{\text{tot}}/\mathcal{M}$, essendo \mathcal{M} la massa molare del gas, si ottiene:

Temperatura: definizione cinetica

$$T = \frac{\mathcal{M} v_{\text{qm}}^2}{3R}, \quad (5.3)$$

che lega la temperatura assoluta T alla velocità quadratica media v_{qm} . Possiamo affermare che la temperatura di un gas, dal punto di vista microscopico, è legata al suo **grado di agitazione termica**. Ecco che diventa ancora più significativa la definizione di temperatura data da Maxwell (si veda il paragrafo 2.4), secondo cui la temperatura è un indice dello stato termico di un corpo o di un sistema.

¹Il calcolo generale, che tiene conto anche dell'eventuale contributo rotazionale e vibrazionale, va oltre lo scopo di queste pagine.

5.6 Equipartizione dell'energia

Anche se si tratta di un vero e proprio teorema, dimostrato da Boltzmann e Clausius applicando la cosiddetta statistica di Boltzmann alle molecole di un gas (si veda il paragrafo 5.8), in questo luogo ci accontenteremo, per così dire, di vedere all'opera il principio di equipartizione dell'energia.

5.6.1 Gas ideale

Consideriamo una mole di gas ideale, $n = 1$, monoatomico contenente il numero di Avogadro $N = n\mathcal{N}_A$ di molecole. Dal momento che, per una data temperatura, l'energia interna vale:

$$U = \frac{3}{2}RT$$

l'energia per singola molecola risulta essere:

$$\mathcal{U} = \frac{U}{\mathcal{N}_A} = \frac{3}{2}k_B T, \quad (5.4)$$

dove abbiamo introdotto la **costante di Boltzmann**:

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

Costante di Boltzmann

La particella di un gas monoatomico ha solo tre gradi di libertà, ovvero, tre possibili direzioni di movimento individuabili da altrettante coordinate libere. Vista l'isotropia del gas, la (5.4) suggerisce che ad ogni grado di libertà traslazionale si debba attribuire un'energia $\frac{1}{2}k_B T$. Questa è l'essenza del **teorema dell'equipartizione dell'energia**.

Possiamo enunciare che:

EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

Ad ogni grado di libertà di una molecola è associata un'energia media di:

$$\frac{1}{2}k_B T.$$

In generale, per *una molecola* con f gradi di libertà, si ha un'energia totale media:

$$\mathcal{U} = \frac{f}{2}k_B T,$$

che, per n moli di un gas ideale formato da tali molecole, diventa

$$U = \frac{f}{2}RT.$$

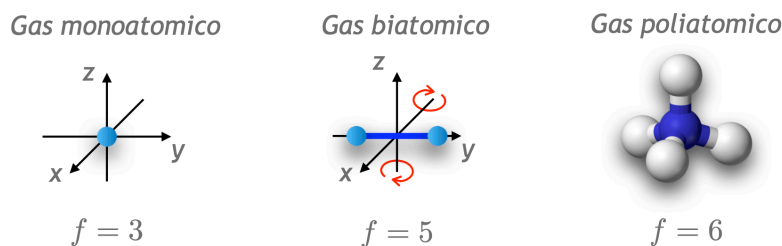


Figura 5.2: Rappresentazione schematica delle molecole di un gas monoatomico, biatomico e poliatomico con il corrispondente numero di gradi di libertà f .

In figura 5.2 sono rappresentate schematicamente le molecole di un gas monoatomico, biatomico e poliatomico con il corrispondente numero di gradi di libertà f . Mentre un gas monoatomico ha solo tre gradi di libertà, a quello biatomico si aggiungono altri 2 gradi di libertà *rotazionali* (attorno a x e a z in figura) portandone a $f = 5$ il numero complessivo. Per una molecola con 3 o più atomi, i gradi di libertà diventano $f = 6$, aggiungendosi anche la rotazione attorno a y . In questo ragionamento abbiamo assunto che le molecole fossero *rigide*: in realtà nei gas reali possono esserci contributi dovuti alle vibrazioni molecolari, come vedremo nel capitolo 8.

5.6.2 Solido cristallino

Se consideriamo un solido cristallino (quanto mostreremo è, in particolare, vero per un metallo) e assumiamo che ogni atomo oscilli attorno ad una posizione di equilibrio senza interagire con gli altri, possiamo associare a ciascuno di essi 3 gradi di libertà per l'energia cinetica e altri 3 gradi di libertà per l'energia potenziale elastica. Applicando il teorema dell'equipartizione dell'energia si ottiene:

$$\mathcal{U} = 3k_B T. \quad (5.5)$$

Questo risultato è valido solamente per temperature non troppo basse.

Vedremo più avanti che il calore specifico è legato all'energia interna di un sistema e, nel caso di un solido cristallino, dalla (5.5) si ottiene la cosiddetta Legge di Dulong–Petit legge di Dulong–Petit, secondo cui $c_s = 3R$, che non dipende da T (paragrafo 8.4). Le osservazioni sperimentali mostrano invece che per $T \rightarrow 0$ si ha $c_s \propto T^3$. Per temperature basse, infatti, entrano in gioco gli effetti dovuti alle **vibrazioni reticolari**, dette *fononi*. Non solo gli atomi non possono essere più considerati non interagenti, ma occorre un modello quantistico, il **modello di Debye**, per riprodurre i risultati sperimentali come, appunto, l'andamento del calore specifico di un solido in funzione della temperatura. Solamente per temperature al di sopra della **temperatura di Debye**, caratteristica di ogni solido, la legge di Dulong–Petit è approssimativamente valida.

5.7 Distribuzione delle velocità del gas ideale

Nei paragrafi precedenti abbiamo parlato più volte di velocità quadratica media, che ci porta naturalmente a pensare all'esistenza di una distribuzione delle velocità delle molecole di un gas. In questo paragrafo ricaveremo la forma analitica di questa distribuzione applicando concetti della meccanica classica e utilizzando l'equazione del gas ideale.

Per comprendere meglio quello che faremo, supponete di lanciare verso l'alto una pallina di massa m e, assumendo di poter trascurare gli eventuali attriti, di voler calcolare la velocità iniziale con cui essa ha lasciato la vostra mano. Sicuramente state pensando di ricavare la velocità misurando l'altezza massima a cui arriva la pallina e utilizzando il principio della conservazione dell'energia meccanica. Bene, seguiremo una strada simile per ottenere la distribuzione delle velocità di un gas ideale *a quota zero* (sulla superficie terrestre).

Prima di procedere un'osservazione è d'obbligo. Nel definire le proprietà di un gas ideale, abbiamo affermato che le forze esterne sono assenti (o trascurabili), mentre qui utilizzeremo esplicitamente la presenza del campo gravitazionale terrestre. Notate, però, che la nostra distribuzione di velocità si riferirà a quelle sole particelle che si trovano a quota zero o, piuttosto, in un certo volume a tale quota. Infatti, tenuto conto delle velocità e delle masse molecolari in gioco, l'effetto della gravità è con buona approssimazione trascurabile se il volume è relativamente piccolo, ma diventa rilevante su grandi distanze, portando ad una diminuzione della pressione del gas man mano che ci si alza in quota. Partiremo, infatti, ricavando questa variazione.

5.7.1 L'equazione barometrica

Rivolgiamo l'attenzione alla parte sinistra della figura 5.3 dove abbiamo rappresentato una colonna di gas di sezione A . La massa di gas contenuta nel volume $A dz$ tra la quota z e $z + dz$ risentirà di una pressione p agente sulla faccia inferiore e una pressione $p + dp$ sulla faccia superiore. In condizioni di equilibrio meccanico, se indichiamo con $\rho = \rho(z)$ la densità² del gas, avremo:

$$\begin{aligned} pA &= (p + dp)A + dm g \\ &= (p + dp)A + \rho(A dz) g, \end{aligned}$$

dove $dm = \rho A dz$ corrisponde alla massa del gas contenuta nel volume $A dz$ e g è l'accelerazione di gravità, da cui segue:

$$dp = -\rho g dz. \quad (5.6)$$

In presenza di un gas ideale di massa M_{gas} , possiamo ricavare l'espressione della sua densità $\rho = M_{\text{gas}}/V$, in funzione della pressione utilizzando

²A titolo d'esempio, al suolo a 15 °C e a 1 atm la densità dell'aria è $\rho = 1.2 \text{ kg m}^{-3}$, ma varia anche essa con l'altezza.

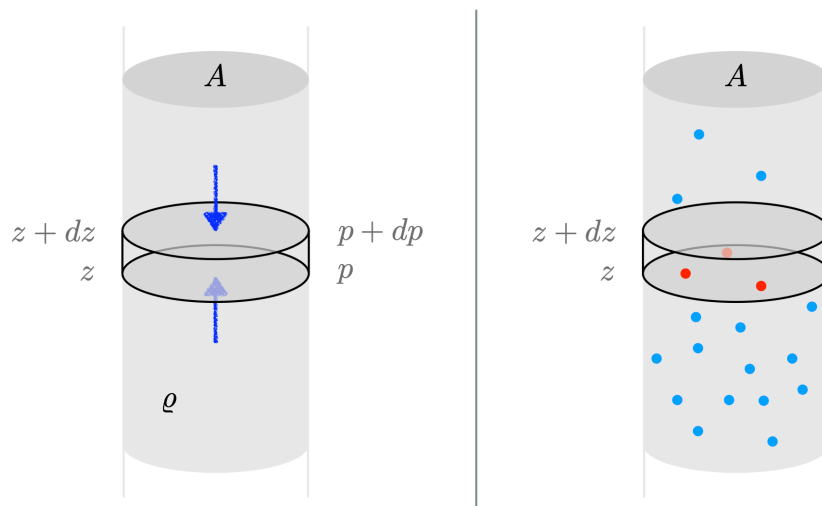


Figura 5.3: Rappresentazione schematica di una colonna d'aria per ricavare la distribuzione delle velocità di un gas ideale. Si veda il testo per i dettagli.

l'equazione di Clapeyron per una data temperatura T , ovvero:

$$\rho = \frac{p \mathcal{M}}{RT},$$

dove \mathcal{M} è la massa molare del gas e $n = M_{\text{gas}} / \mathcal{M}$. Sostituendo questa espressione nella (5.6) e riarrangiando i termini, otteniamo:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mathcal{M} g}{RT} dz,$$

che, se p_0 è la pressione a $z = 0$, integrando:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\int_0^z \frac{\mathcal{M} g}{RT} dz,$$

ci dà:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mathcal{M} g z}{RT},$$

Equazione
barometrica ovvero:

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{\mathcal{M} g z}{RT}\right), \quad (5.7)$$

che è nota come **equazione** o **formula barometrica** e mostra come la pressione diminuisca esponenzialmente con l'altezza z . Come ci si può aspettare, questa formula dà solo dei risultati approssimativi a causa soprattutto delle variazioni della temperatura T , che diminuisce con l'altezza. Le variazioni percentuali rispetto ai valori reali sono $\sim 1\%$ entro i 3 km di altezza e $\sim 5\%$ intorno ai 6 km per arrivare a $\sim 27\%$ intorno a 27 km.

La (5.7) può essere riscritta in funzione della massa della singola particella del gas:

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{m g z}{k_B T}\right),$$

che, passando ancora dall'equazione di Clapeyron, ci permette di trovare una formula per la dipendenza della densità con l'altezza:

$$\varrho(z) = \varrho_0 \exp\left(-\frac{m g z}{k_B T}\right). \quad (5.8)$$

Quest'ultima equazione, rispetto a quella per la pressione, è ancora meno accurata poiché la densità dipende maggiormente dalle variazioni di temperatura. Infatti in questo caso le variazioni percentuali rispetto ai valori reali sono $\sim 7\%$ entro i 3 km di altezza e $\sim 10\%$ intorno a 10 km.

5.7.2 Distribuzione delle velocità in una direzione

Nonostante la scarsa accuratezza per le applicazioni reali, noi utilizzeremo la (5.8) per ricavare la distribuzione delle componenti lungo la direzione z delle velocità delle particelle di un gas ideale a quota $z = 0$ e, poi, sfruttando l'isotropia, ricaveremo la distribuzione dei moduli delle velocità.

Nella parte sinistra della figura 5.3 abbiamo mostrato le singole molecole del gas nella colonna di gas. La *densità di particelle* $\mathcal{N}(z)$ è chiaramente proporzionale alla densità, infatti:

$$\mathcal{N}(z) = \frac{\varrho(z)}{m} \Rightarrow \mathcal{N}(z) \propto \varrho(z).$$

Il numero di particelle $dN(z)$ contenuto nel volume infinitesimo $A dz$ (evidenziate in rosso nella figura) sarà quindi:

$$\begin{aligned} dN(z) &= \mathcal{N}(z) A dz \\ &\propto \varrho(z) dz. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Osservando con attenzione l'espressione (5.8) per la densità, si nota la quantità $m g z$ che, fisicamente, corrisponde all'**energia potenziale gravitazionale** di una particella di massa m a quota z . Tornando all'esempio della palla lanciata verso l'alto, diventa chiaro che le molecole del gas che contribuiscono alla sua densità $\varrho(z)$ sono quelle che a $z = 0$ avevano una velocità $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ tale per cui (ricordiamo che la velocità posseduta dalle molecole alla quota di partenza è dovuta alla sola agitazione termica):

$$m g z = \frac{1}{2} m v_z^2, \quad (5.10)$$

essendo $\frac{1}{2} m v_z^2$ l'energia cinetica dovuta alla sola componente z della velocità. Le molecole con energia cinetica maggiore o minore di questa non

possono contribuire a $\varrho(z)$, oltrepassando l'altezza z o fermandosi prima, rispettivamente. Sostituendo la (5.10) nella (5.8) otteniamo:

$$\varrho(v_z) = \varrho_0(v_z) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right), \quad (5.11)$$

dove il termine esponenziale è detto **fattore di Boltzmann**. Per quanto detto sopra, possiamo quindi dedurre la distribuzione delle velocità v_z a $z = 0$ partendo da $\varrho(z)$.

Chiaramente:

$$\int_0^\infty dN(z) = N_{\text{tot}},$$

essendo N_{tot} il numero totale delle molecole del gas. Dal momento che siamo interessati ad una *distribuzione* è opportuno avere una quantità *normalizzata*. A tal fine introduciamo una funzione $f(z)$, di cui dovremo trovare l'espressione analitica, tale che:

$$\frac{dN(z)}{N_{\text{tot}}} = f(z) dz.$$

La funzione $f(z)$ indica la *densità di probabilità* di trovare una particella tra le altezze z e $z + dz$. Per via della (5.9) dovrà anche essere $f(z) \propto \varrho(z)$, da cui:

$$f(z) dz \propto \varrho(z) dz,$$

e, grazie alla (5.11), otteniamo anche:

$$f(v_z) dv_z \propto \varrho(v_z) dv_z,$$

dove

$$dz = \frac{v_z dv_z}{g},$$

che si ottiene differenziando la (5.10). Tirando le somme di quanto fatto, abbiamo:

$$f(v_z) \propto \varrho(v_z) \Rightarrow f(v_z) = f_0 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right).$$

L'espressione di f_0 si ottiene imponendo la condizione di normalizzazione:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z = 1,$$

Distribuzione delle velocità (1D) che ci porta alla seguente **distribuzione delle componenti delle velocità lungo la direzione z** (delle particelle a quota $z = 0$):

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right), \quad (5.12)$$

che è una Gaussiana centrata in $\langle v_z \rangle = 0$ e varianza

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{m}.$$

Il fatto che la velocità media lungo z sia nulla può stupire, ma si tratta di una conseguenza dell'isotropia del gas: il numero di particelle che si muovono verso l'alto è, in media, uguale a quello delle particelle che si muovono nel verso opposto.

Sempre come conseguenza dell'isotropia del gas ideale e, in particolare, ricordando che non ci sono direzioni privilegiate, possiamo affermare che anche le componenti v_x e v_y avranno la stessa distribuzione data dalla (5.12).

5.7.3 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Sfruttando i risultati ottenuti sopra, siamo ora in grado di ricavare l'espressione analitica della distribuzione $f(\vec{v})$ delle velocità $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ di un gas ideale.

Innanzitutto, dall'osservazione che le componenti di \vec{v} devono essere *independenti*, altrimenti esisterebbero delle direzioni privilegiate, concludiamo che la distribuzione $f(\vec{v})$ è semplicemente il prodotto delle distribuzioni delle singole componenti, in formula:

$$\begin{aligned} f(\vec{v}) d^3 \vec{v} &= f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right] dv_x dv_y dv_z, \end{aligned}$$

da cui notiamo che $f(\vec{v})$ dipende da $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, il modulo della velocità, ma non dalla sua direzione e verso. Per questo motivo conviene passare alle coordinate polari (v, θ, ϕ) , che ci permette di riscrivere la formula precedente come:

$$f(\vec{v}) d^3 \vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$$

dove, ricordiamo, $d^3 \vec{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$. Visto che la funzione non dipende da θ e ϕ , possiamo integrare:

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi,$$

ottenendo l'espressione finale per la **distribuzione delle velocità di un gas ideale** detta anche **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right). \quad (5.13)$$

Distribuzione di
Maxwell-
Boltzmann

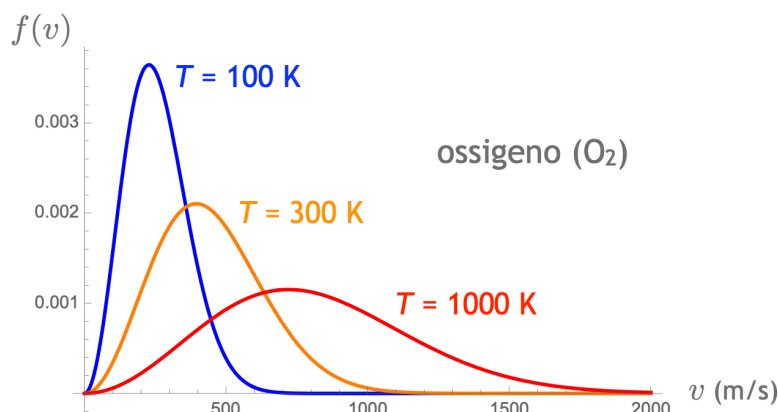


Figura 5.4: Distribuzione di Maxwell-Boltzmann per l'ossigeno molecolare, O₂, per diverse temperature.

Nel limite di energie cinetiche basse rispetto all'energia termica $k_B T$, cioè per $\frac{1}{2}mv^2 \ll k_B T$, abbiamo:

$$f(v) \sim v^2,$$

mentre nel regime opposto, per $\frac{1}{2}mv^2 \gg k_B T$, si ottiene:

$$f(v) \sim \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right).$$

In figura 5.4 abbiamo riportato l'andamento della distribuzione delle velocità per l'ossigeno molecolare per diverse temperature T . Si nota come, all'aumentare di T , la distribuzione si abbassa e si allarga.

Velocità più probabile

Il picco della distribuzione corrisponde alla **velocità più probabile**:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mathcal{M}}}, \quad (5.14)$$

con \mathcal{M} massa molare del gas. La distribuzione $f(v)$ non è simmetrica e v_p

Velocità media non coincide con la **velocità media**, che è:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mathcal{M}}}, \quad (5.15)$$

Velocità quadratica media e nemmeno con la **velocità quadratica media**:

$$v_{qm} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}}, \quad (5.16)$$

che corrisponde a quella che si ottiene dalla legge di Joule–Clausius (5.2) o, in modo equivalente, dalla definizione cinetica della temperatura (5.3), come d'altra parte ci si aspetta. Si noti, infine, che $v_p < \bar{v} < v_{qm}$.

5.7.4 Distribuzione delle energie cinetiche

Visto il legame tra l'energia cinetica e la velocità è possibile ottenere la distribuzione delle energie cinetiche delle particelle di un gas ideale. Tuttavia non è sufficiente porre

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

nella (5.13) ma è necessario considerare anche il legame tra i differenziali:

$$v dv = \frac{dE}{m},$$

da cui segue che

$$f(v)dv \rightarrow F(E)dE,$$

dove

$$F(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \sqrt{\frac{E}{k_B T}} \frac{dE}{k_B T}$$

è l'espressione corretta per la **distribuzione delle energie cinetiche** di un gas ideale. Lascio a voi il compito di verificare che l'energia più probabile è $E_p = \frac{1}{2}k_B T$ mentre per l'energia media si ha:

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E F(E) dE = \frac{3}{2}k_B T, \quad (5.17)$$

come ci si poteva aspettare dal teorema di equipartizione dell'energia applicato al gas ideale.

5.8 Il teorema di equipartizione dell'energia

Partendo dai risultati del paragrafo precedente, possiamo dimostrare il teorema di equipartizione dell'energia per un gas ideale. Se riscriviamo, infatti, la distribuzione (5.12) in funzione dell'energia cinetica $E_z = \frac{1}{2}mv_z^2$ riferita alla sola componente della velocità lungo z , otteniamo:

$$F_z(E_z)dE = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{E_z}{k_B T}\right) \frac{dE}{\sqrt{E_z k_B T}},$$

da cui segue

$$\bar{E}_z = \int_0^{\infty} E_z F_z(E_z) dE_z = \frac{1}{2}k_B T.$$

Dal momento che lo stesso calcolo vale per le componenti lungo x e y per via dell'isotropia del gas, abbiamo dimostrato la tesi del teorema di equipartizione dell'energia per un gas ideale: ad ogni grado di libertà del gas ideale è associata un'energia media $\frac{1}{2}k_B T$.

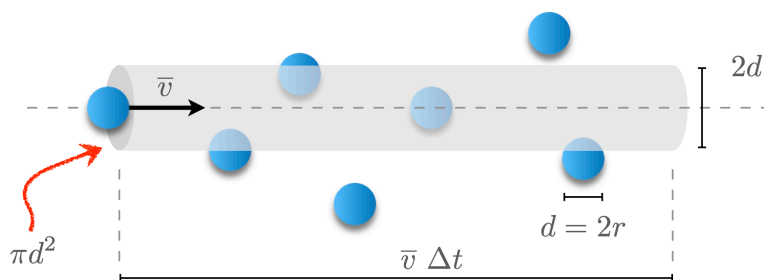


Figura 5.5: Schema per il calcolo del cammino libero medio. Vedere il testo per i dettagli.

Più in generale consideriamo un termine dell'energia che sia proporzionale al quadrato di una generica quantità ζ , ovvero:

$$E = \frac{1}{2} \alpha \zeta^2,$$

dove $\alpha > 0$ è una costante di proporzionalità opportuna. Se $\alpha = m$ e $\zeta = v$ ritroviamo l'energia cinetica; se $\alpha = k$ rappresenta invece la costante elastica di una molla e $\zeta = x$ il suo allungamento, otteniamo l'energia potenziale di una molla; infine, se $\alpha = \mathcal{I}$ è il momento di inerzia e $\zeta = \omega$ è la velocità angolare, otteniamo l'energia cinetica rotazionale. In questi casi, ricordando la distribuzione di Boltzmann per l'equilibrio termico che possiamo riscrivere come:

$$f(\zeta) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\alpha \zeta^2}{2k_B T}\right),$$

l'energia media associata alla quantità ζ è data da:

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \alpha \zeta^2 f(\zeta) d\zeta,$$

da cui si ricava facilmente:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} k_B T.$$

Possiamo concludere che, indipendentemente dal tipo di moto, all'equilibrio termico ogni grado di libertà ha un'energia media pari a $\frac{1}{2} k_B T$.

5.9 Il cammino libero medio

Nei paragrafi precedenti abbiamo menzionato più volte gli urti tra le molecole. Ma quanto spazio percorre in media una particella di un gas tra due urti? Questa quantità è chiamata **cammino libero medio** e indica, appunto, la distanza media percorsa da una molecola tra due urti successivi con le altre molecole del gas.

Rivolgendo l'attenzione alla figura 5.5, consideriamo una particella (o molecola) assunta sferica di diametro $d = 2r$, con r raggio molecolare, che

si muove orizzontalmente con velocità media \bar{v} (per isotropia, qualsiasi direzione sarà equivalente). Inizialmente, per semplicità, trascuriamo il moto relativo delle altre molecole. In questo caso, il numero N di urti che la molecola subisce in media in un intervallo di tempo $\Delta\tau$ corrisponde al numero di particelle contenute nel cilindro di diametro $2d$ e lunghezza $\bar{v}\Delta\tau$, rappresentato in figura 5.5, il cui volume è $\pi d^2 \bar{v}\Delta\tau$ (si parla di *volume spazzato* dalla molecola). Il numero di urti è quindi dato da:

$$N = \mathcal{N} \pi d^2 \bar{v} \Delta\tau,$$

dove \mathcal{N} è la densità molecolare del gas. Come conseguenza, la distanza media tra due urti si ottiene dal rapporto tra la distanza media percorsa, $\bar{v}\Delta\tau$, e il numero di urti:

$$\lambda = \frac{\bar{v}\Delta\tau}{N} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\mathcal{N} \pi d^2},$$

che è per definizione il cammino libero medio avendo, però, fatto l'ipotesi irrealistica che le altre molecole siano ferme.

Passiamo, ora, a valutare l'effetto del moto relativo delle molecole sul cammino libero medio. Rispetto al caso precedente, la differenza fondamentale è che il numero medio di urti nel tempo $\Delta\tau$ non dipende più dalla velocità media della molecola, ma dalla velocità *relativa* media, v_{rel} , tra le molecole del gas, cioè:

$$N_{\text{rel}} = \mathcal{N} \pi d^2 v_{\text{rel}} \Delta\tau. \quad (5.18)$$

Per calcolare v_{rel} supponiamo di avere due molecole con velocità \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , rispettivamente. Il primo passo consiste nel mediare il modulo della loro velocità relativa, $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$, su tutto l'angolo solido $\Omega = 4\pi$ assumendo una distribuzione uniforme, conseguenza dell'isotropia del gas, ovvero:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(v_1, v_2) &= \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} d\Omega |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|, \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \cos\theta}, \\ &= \frac{(v_1 + v_2)^3 + |v_1 - v_2|^3}{6v_1v_2}, \\ &= \begin{cases} v_1 + \frac{1}{3} \frac{v_2^2}{v_1} & \text{se } v_2 \leq v_1, \\ v_2 + \frac{1}{3} \frac{v_1^2}{v_2} & \text{se } v_2 > v_1, \end{cases} \end{aligned}$$

essendo θ l'angolo compreso tra i vettori delle due velocità considerate e si è posto $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$.

Siamo finalmente in grado di ricavare v_{rel} , ma prima ricordiamo che i moduli delle velocità v_1 e v_2 sono indipendenti e li assumiamo distribuiti

in accordo alla (5.13). Anche se il calcolo degli integrali necessari per arrivare all'espressione di v_{rel} è piuttosto laborioso, si può portare a termine analiticamente,³ ottenendo:

$$\begin{aligned} v_{\text{rel}} &= \int_0^\infty dv_1 f(v_1) \int_0^\infty dv_2 f(v_2) \mathcal{V}(v_1, v_2), \\ &= \int_0^\infty dv_1 f(v_1) \left[\int_0^{v_1} dv_2 f(v_2) \left(v_1 + \frac{1}{3} \frac{v_2^2}{v_1} \right) \right. \\ &\quad \left. + \int_{v_1}^\infty dv_2 f(v_2) \left(v_2 + \frac{1}{3} \frac{v_1^2}{v_2} \right) \right] = \sqrt{2} \bar{v}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

essendo \bar{v} la velocità media delle molecole (5.15).

Dal momento che una molecola, nel tempo $\Delta\tau$, percorre ancora in media lo spazio $\bar{v} \Delta\tau$ (la sua velocità media non dipende dalle altre molecole!), sostituendo $v_{\text{rel}} = \sqrt{2} \bar{v}$ nella (5.18) troviamo l'espressione seguente per il **cammino libero medio**:

$$\lambda = \frac{\bar{v} \Delta\tau}{N_{\text{rel}}} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \mathcal{N} \pi d^2},$$

che, dunque, risulta ridotto di un fattore $1/\sqrt{2} \approx 0.707$ rispetto a quando il moto relativo tra le molecole viene trascurato. Grazie all'equazione di Clapeyron nella forma $p = \mathcal{N} k_B T$, il risultato precedente può essere riscritto come:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \pi d^2}, \quad (5.20)$$

mettendo in luce la dipendenza del cammino libero medio dalla pressione del gas, p , e dalla sua temperatura, T .

È possibile ottenere lo stesso risultato seguendo un approccio differente in cui approssimiamo il valore quadratico medio delle velocità con il quadrato del valore medio del loro modulo:

$$\langle v^2 \rangle \approx \langle v \rangle^2.$$

Nel caso della distribuzione di Maxwell-Boltzmann questo corrisponde a uguagliare i quadrati della velocità media (5.15) e della velocità quadratica media (5.16). Date due molecole con velocità \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , rispettivamente, mediando sulla distribuzione delle velocità e utilizzando la nostra approssimazione, il quadrato della velocità relativa media sarà:

$$v_{\text{rel}}^2 \approx \langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2 - 2 \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle. \quad (5.21)$$

³Per il calcolo esteso si veda, ad esempio, S. C. Garg, R. M. Bansal and C. K. Ghosh, *Thermal Physics: Kinetic Theory, Thermodynamics and Statistical Mechanics* (McGraw-Hill).

Poiché $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = v_1 v_2 \cos \theta$, dove θ è l'angolo compreso tra i due vettori delle velocità, per l'isotropia del gas il valor medio del prodotto interno è nullo, $\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0$. Inoltre, $\langle v_1 \rangle = \langle v_2 \rangle = \bar{v}$, dove \bar{v} è la velocità media delle molecole (5.15), e dalla (5.21) ricaviamo nuovamente:

$$v_{\text{rel}} = \sqrt{2} \bar{v},$$

che è uguale a quanto ottenuto dal conto rigoroso della (5.19) e da cui segue ancora la (5.20). Osserviamo che si giunge allo stesso risultato considerando uno scenario in cui le velocità \vec{v}_1 e \vec{v}_2 sono ortogonali, cioè $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0$.

Equilibrio termodinamico, trasformazioni e lavoro

DEDICHEREMO QUESTO capitolo ad introdurre alcune definizioni e termini fondamentali che si utilizzano nella termodinamica e che incontreremo nei capitoli successivi. Partiremo dalla nozione di equilibrio per arrivare ai vari tipi di trasformazione a cui può essere soggetto un sistema fisico. Definiremo anche il piano di Clapeyron, il piano cartesiano p - V in cui rappresenteremo le trasformazioni di un gas.

6.1 L'equilibrio termodinamico

Come abbiamo accennato nel capitolo 2, quando un sistema si trova in equilibrio, le variabili macroscopiche che lo caratterizzano non variano nel tempo. Per avere **equilibrio termodinamico** occorre che si verifichino tre condizioni:

- equilibrio meccanico: tutte le forze in gioco si equilibrano;
- equilibrio termico: il sistema si trova ad una temperatura uniforme;
- equilibrio chimico: la composizione del sistema rimane costante.

In questo e nei capitoli successivi studieremo sistemi in cui la composizione chimica non varia e che possono essere descritti dalle sole variabili termodinamiche p , V e T . Nel momento in cui il sistema si trova *in equilibrio*, diventa possibile assegnargli una **funzione di stato**:

Funzione di stato

$$f(p, V, T) = 0.$$

Conseguenza dell'esistenza della funzione di stato è che, assegnate due delle tre variabili termodinamiche, la terza è necessariamente fissata. Nel caso di n moli di gas ideale in equilibrio, la funzione di stato è data dall'equazione di Clapeyron:

$$pV - nRT = 0,$$

introdotta nei capitoli precedenti.

6.2 Le trasformazioni termodinamiche

La termodinamica si occupa di studiare le *trasformazioni* di un sistema e, in particolare, quelle che coinvolgono il calore, che abbiamo già incontrato nel nostro viaggio, e il lavoro, di cui parleremo in dettaglio nelle prossime pagine.

In questi capitoli studieremo le trasformazioni tra stati di equilibrio di un determinato sistema. Per semplicità, per ora ci riferiamo a due soli stati, che indichiamo con A e B e indicheremo la trasformazione che porta dallo stato A allo stato B con il simbolo:

$$A \rightarrow B.$$

Trasformazione quasi-statica Una trasformazione si dice **quasi-statica** quando il sistema si trasforma da A a B passando solo tra **stati di equilibrio**. Questo significa che se, per qualche ragione, durante la trasformazione ci si ferma in uno stato intermedio, il sistema rimane in quello stato: trattandosi di uno stato di equilibrio, le sue coordinate non cambiano nel tempo!

Trasformazione reversibile Una trasformazione **reversibile** permette di portare lo stato del sistema da A a B e, tramite la sua inversa, da B ad A passando solo tra stati di equilibrio. Dopo la trasformazione inversa, l'*ambiente* deve trovarsi anch'esso nello stato iniziale, *senza alcuna modificazione*. Una trasformazione reversibile è quasi-statica, ma, in generale, una trasformazione quasi-statica non è reversibile. Un esempio caratteristico è quello di un cubetto di ghiaccio che fonde a temperatura ambiente: si passa tra stati di equilibrio tra acqua liquida e solida (il processo avviene molto lentamente, la pressione e anche la temperatura, come vedremo, non variano nel tempo), ma, perché questo avvenga, l'ambiente deve *fornire* del calore al ghiaccio. Per realizzare la trasformazione inversa, occorre che l'acqua *ceda* calore all'ambiente, ma questo non avviene *spontaneamente*, ma occorre intervenire dall'esterno modificando l'ambiente, ad esempio per mezzo di un congelatore.

Trasformazione spontanea In termodinamica con trasformazione **spontanea** ci si riferisce ad una trasformazione che avviene in un **sistema isolato**, senza che venga compiuto lavoro dall'esterno. Se mettiamo a contatto due corpi con temperature differenti, raggiungeranno la temperatura di equilibrio intermedia senza che dobbiamo intervenire dall'esterno. Un cubetto di ghiaccio, invece, non fonde spontaneamente in una calda giornata: per fondere deve assorbire calore dall'ambiente e, quindi, non si tratta di un sistema isolato!

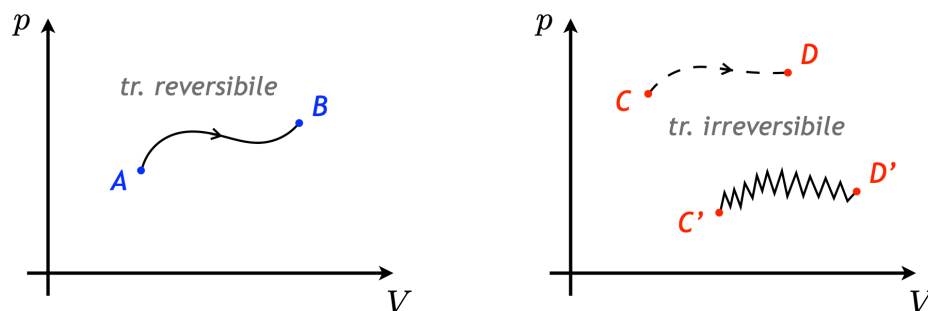


Figura 6.1: Piano di Clapeyron. (Sinistra) Rappresentazione di una trasformazione reversibile tra gli stati A e B , dove la linea continua sta ad indicare che possiamo assegnare uno stato noto di equilibrio del sistema. (Destra) Rappresentazione di trasformazioni irreversibili: solo gli stati iniziale C e C' e quelli finali D e D' , rispettivamente, sono di equilibrio e noti, i punti intermedi, non essendo definiti, vengono rappresentati da una linea tratteggiata o a zig-zag.

Si parla, invece, di trasformazione **irreversibile** se, a parte quello iniziale e finale, non si hanno stati di equilibrio e/o si hanno effetti dissipativi. Prendiamo come esempio un sistema formato da due gas differenti, ma con pressione e temperatura uguali, contenuti in due comparti di un recipiente separati da un setto. Quando il setto è rimosso si osserva la *lenta diffusione* dei gas fino ad avere una miscela dei due. Questo processo può avvenire in modo molto lento, ma è spontaneo (per separare i gas occorre compiere lavoro) e non quasi-statico (non si hanno stati di equilibrio intermedi). Vedremo che tra trasformazioni spontanee e irreversibilità esiste un legame molto stretto.

Trasformazione
irreversibile

Infine abbiamo la trasformazione **lontana dall'equilibrio**, che si realizza quando un sistema non è né chiuso né isolato. Ne sono esempi l'acqua che scorre continuamente nel letto di un fiume o la stessa atmosfera terrestre...

Trasformazione
lontana
dall'equilibrio

Nel seguito troveremo anche altre tipologie di trasformazioni specifiche (isoterme, adiabatiche, cicliche, ...).

6.3 Il piano di Clapeyron

Il piano di Clapeyron, detto anche piano p - V , è un piano cartesiano in cui sulle ascisse viene riportato il volume V di un sistema e sulle ordinate la sua pressione p e permette di rappresentare lo stato del sistema in questione come un punto. Infatti, per via della funzione di stato $f(p, V, T) = 0$, assegnata la coppia di variabili termodinamiche (V, p) lo stato del sistema risulta determinato.

Nel caso di una trasformazione reversibile $A \rightarrow B$ è possibile indicare tutti gli stati di equilibrio intermedi del sistema come punti nel piano di Clapeyron, che risultano in una linea continua che unisce i punti A e B , come rappresentato nella parte sinistra della figura 6.1. Ogni punto della linea indica lo stato di equilibrio corrispondente per cui si passa durante la trasformazione.

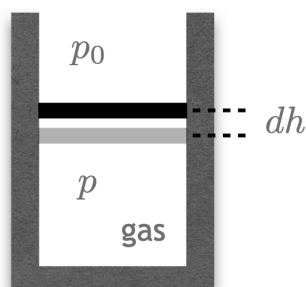


Figura 6.2: Un gas, contenuto in un pistone, si espande compiendo un lavoro elementare δL .

Notate che, trattandosi di una linea, è anche possibile in molti casi assegnare una funzione analitica che descrive la particolare curva/trasformazione.

Per una trasformazione irreversibile, come detto, solo gli stati di equilibrio iniziale e finale sono ben determinati e rappresentabili come punti nel piano di Clapeyron. In questa situazione quello che avviene nel passaggio dallo stato iniziale a quello finale non è ben definito e non è rappresentabile come una serie di punti nel piano. Per questo motivo una trasformazione irreversibile è rappresentata come una linea tratteggiata o a zig-zag che unisce gli stati di equilibrio iniziale e finale. Questo scenario è illustrato nella parte destra della figura 6.1.

6.4 Il lavoro

Lavoro esterno Mentre nel caso della meccanica di solito si parla del lavoro compiuto dal sistema, in termodinamica si introduce il concetto di **lavoro esterno**, in quanto i sistemi considerati possono compiere o subire lavoro. Noi utilizzeremo la convenzione seguente sul segno del lavoro L :

- $L > 0$ se compiuto dal sistema;
- $L < 0$ se compiuto sul sistema.

Ad esempio, un gas contenuto in un recipiente chiuso da un pistone, come quello rappresentato in figura 6.2, compie un *lavoro positivo* se si *espande* oppure un *lavoro negativo* se si *comprime*.

Rivolgiamo ancora l'attenzione alla figura 6.2, dove un gas con pressione p è contenuto in un recipiente chiuso da un pistone di massa trascurabile su cui, all'esterno, agisce la pressione p_0 . In un primo momento supponiamo di far espandere il gas in modo che l'espansione avvenga molto lentamente e, quindi, sia quasi-statica. In queste condizioni la pressione del gas rimane uniforme in ogni sua parte e non si creano turbolenze. Possiamo allora definire **lavoro elementare** il **lavoro elementare** compiuto dal gas per sollevare il pistone di dh come:

$$\delta L = p A dh = p dV,$$

dove A è la sezione del pistone e abbiamo definito $dV = A dh$. Ma la trasformazione è quasi-statica e, per definizione, si passa da stati di equilibrio anche meccanico e, quindi, deve valere $p = p_0$, ovvero:

$$\delta L = p_0 dV.$$

È molto importante notare che per il lavoro infinitesimo abbiamo utilizzato il simbolo δL e non dL . In questo modo si vuole indicare che δL non è un differenziale esatto e il valore del lavoro effettivo compiuto dipende dalla trasformazione eseguita dal sistema, come sarà più chiaro in seguito.

Immaginiamo, ora, che la stessa espansione non avvenga in modo quasi-statico e sia perciò irreversibile. All'interno del gas si possono creare turbolenze che non permettono di definire, ad esempio, una pressione uniforme per tutto il gas: lo stato del gas non è definito. Tuttavia, anche in questo caso il pistone è stato sollevato di dh dal gas che ha compiuto un lavoro

$$\delta L = p_0 dV.$$

contro la forza $p_0 A$ esercitata sul pistone dalla pressione esterna (considerata costante).

In entrambi i casi per il lavoro elementare compiuto dal gas abbiamo ottenuto lo stesso risultato “numerico” $\delta L = p_0 dV$. La differenza, però, sta nel procedimento seguito per il calcolo. Nel caso quasi-statico abbiamo considerato il lavoro compiuto dal gas utilizzando la *sua* pressione uniforme p , perché lo stato era definito. Nel secondo caso non sappiamo lo stato del gas e possiamo calcolare il lavoro che compie solo partendo da quello dell'ambiente esterno che sarà uguale e contrario.

Riassumendo:

- Trasformazione reversibile – ogni stato del sistema è uno stato di equilibrio, quindi nel caso del lavoro elementare deve esserci equilibrio tra la pressione interna e quella esterna, $p_{\text{int}} = p_{\text{est}}$.
- Trasformazione irreversibile – non è possibile esprimere il lavoro elementare in funzione delle coordinate termodinamiche macroscopiche del sistema.

Quando fatto sopra può essere generalizzato a sistemi di geometria qualsiasi. Nella figura 6.3 abbiamo rappresentato la variazione infinitesima di volume di un sistema \mathcal{S} a pressione p racchiuso da una superficie S che aumenta, come indicato, di un volume infinitesimo dV . Il lavoro elementare si ricava nel modo seguente (si veda la figura 6.3):

$$\delta L = p \left(\int_{\mathcal{S}} ds \right) dh = p S dh = p dV,$$

dove l'integrale è un integrale di superficie.

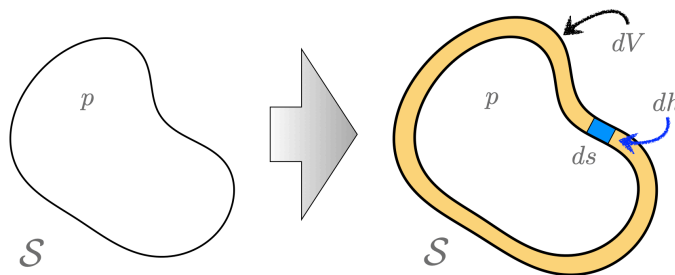


Figura 6.3: Variazione di volume infinitesima di un sistema con geometria qualsiasi.

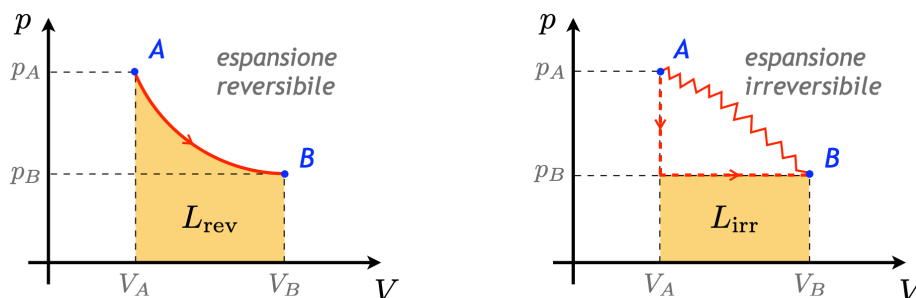


Figura 6.4: Espansione di un gas. (Sinistra) L'area sottesa da una trasformazione reversibile corrisponde al lavoro del sistema. (Destra) Per un'espansione irreversibile, il lavoro si calcola utilizzando la pressione esterna che corrisponde, in questo caso, alla pressione finale di equilibrio. Osserviamo che, pur avendo lo stesso stato iniziale e finale, il lavoro compiuto nei due casi è differente.

Il lavoro compiuto per passare da uno stato di equilibrio A ad un altro stato di equilibrio B è formalmente dato da:

$$L_{AB} = \int_A^B p dV.$$

Osserviamo che il lavoro dipende non solo dallo stato iniziale e da quello finale, ma anche dalla particolare trasformazione seguita dal sistema in questione.

Consideriamo, ora, un gas contenuto in un contenitore chiuso da un pistone di massa trascurabile inizialmente nello stato di equilibrio $A = (V_A, p_A)$ che si espande fino a aggiungere lo stato di equilibrio finale $B = (V_B, p_B)$, dove $p_B < p_A$ è la pressione esterna. Se guardiamo la trasformazione reversibile del gas rappresentata nella parte sinistra della figura 6.4, osserviamo che L_{AB} corrisponde all'area sottesa dalla linea che rappresenta la trasformazione stessa.

Quando la trasformazione del gas non è reversibile, non possiamo conoscere la dipendenza di p da V (parte destra della figura 6.4), ma sappiamo, per quanto detto, che il lavoro si calcola partendo dalla considerazione che è uguale e contrario a quello compiuto dalle forze esterne. Nel caso rappresentato in figura, abbiamo l'espansione in cui il sistema, inizialmente in equilibrio a pressione p_A , si espande irreversibilmente portandosi nel nuovo stato

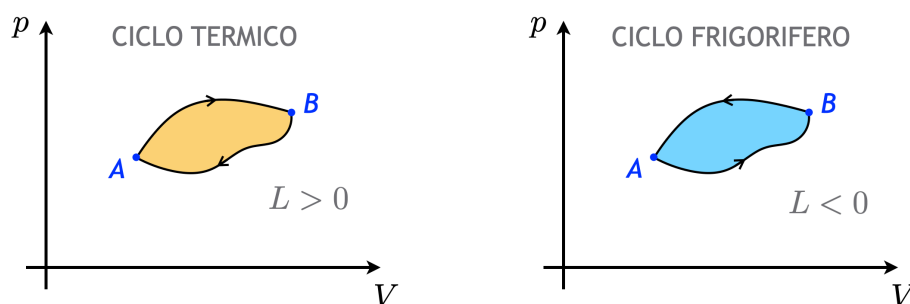


Figura 6.5: Trasformazione ciclica: ciclo termico (sinistra), che compie lavoro (con $L > 0$), e ciclo frigorifero (destra), che richiede lavoro per funzionare (con $L < 0$).

di equilibrio a pressione p_B uguale a quella esterna. Il lavoro fatto dal gas sarà ottenuto partendo dalla pressione esterna che è costante ed è rappresentato dall'area colorata in figura.

Confrontando le aree evidenziate nella figura 6.4 concludiamo che, nei casi considerati, il lavoro fatto dal gas nell'espansione reversibile è maggiore rispetto a quello fatto in quella irreversibile. Dal punto di vista fisico, questo si spiega notando che per avere l'espansione reversibile bisogna passare da stati di equilibrio e, quindi, la pressione del gas passa con continuità da quella iniziale p_A a quella finale p_B , esercitando sul pistone una forza che decresce, fino a raggiungere l'equilibrio meccanico finale (a tal fine, occorrerà agire in modo opportuno sul sistema stesso!). Questo non avviene per l'espansione irreversibile, in cui il gas si trova subito ad agire sulla forza esercitata dalla pressione esterna p_B . Vedremo nei prossimi capitoli quali altre conseguenze portano con sé questi due semplici ma istruttivi esempi.

Anche se in questo paragrafo abbiamo fatto riferimento ad un gas, ci sono sistemi termodinamici per cui il lavoro elementare non si può scrivere come $\delta L = p dV$. Ad esempio, per un filo sottile soggetto ad una forza costante di modulo F si ha $\delta L = F dl$, con dl variazione infinitesima di lunghezza, mentre per una sbarra sottile a cui è applicato un momento torcente di modulo M_t possiamo scrivere $\delta L = M_t d\phi$, dove $d\phi$ indica un angolo di rotazione infinitesimo.

6.5 Il ciclo termodinamico

Una **trasformazione ciclica** o **ciclo termodinamico** è una trasformazione in cui il sistema ritorna periodicamente nel suo stato iniziale. Nel piano di Clapeyron una tale trasformazione è rappresentata come in figura 6.5. Applicando la teoria dell'integrazione, si conclude che l'area racchiusa dal ciclo è positiva se il ciclo è percorso in senso orario e si parla di **ciclo termico**, mentre è negativa se è percorso in senso antiorario, ottenendo un **ciclo frigorifero** che richiede quindi lavoro per funzionare. Comprenderemo meglio in seguito il motivo per cui ci si riferisce a questi cicli come "termico" e "frigorifero", rispettivamente.

Trasformazione ciclica

Ciclo termico e frigorifero

Il primo principio

PLANCK SCRIVE nel suo *Treatise on Thermodynamics* che «È impossibile ottenere il moto perpetuo per via meccanica, termica, chimica, o qualsiasi altro metodo, ossia è impossibile costruire un motore che lavori continuamente e produca dal nulla lavoro o energia cinetica.»¹ Il primo principio della termodinamica trae la sua origine proprio dall'impossibilità di costruire una macchina che crea energia dal nulla, che corrisponde, appunto, al moto perpetuo di prima specie. Così come il principio zero introduce il concetto di temperatura, il primo principio introduce quello di energia e, in questo capitolo, vedremo due modi differenti per inquadrare il problema: uno basato sulla conservazione dell'energia e uno fondato su osservazioni di carattere sperimentale.

7.1 Energia e primo principio

Il primo approccio si basa sull'applicazione del **teorema dell'energia cinetica**, secondo cui, in assenza di forze dissipative, la variazione di energia cinetica di un sistema è uguale al lavoro compiuto sul sistema da tutte le forze, interne ed esterne ad esso.

Teorema
dell'energia cinetica

Innanzitutto assumiamo che il nostro sistema, composto da un numero molto grande di molecole sul quale agiscono forze interne ed esterne, passi da uno stato A ad uno stato B caratterizzato da una variazione di energia

¹«It is in no way possible, either by mechanical, thermal, chemical, or other devices, to obtain perpetual motion, i.e. it is impossible to construct an engine which will work in a cycle and produce continuous work, or kinetic energy, from nothing.» — M. Planck, *Treatise on Thermodynamics* (Dover Publications), §55.

cinetica:

$$\Delta \mathcal{T} = \mathcal{T}(B) - \mathcal{T}(A).$$

Se il lavoro compiuto sul sistema è dato da:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{\text{int}} + \mathcal{L}_{\text{est}},$$

dove \mathcal{L}_{int} e \mathcal{L}_{est} si riferiscono al lavoro eseguito dalle forze interne ed esterne, rispettivamente, utilizzando il teorema dell'energia cinetica possiamo scrivere:

$$\mathcal{L} = \Delta \mathcal{T}.$$

Le forze interne al sistema sono solitamente di tipo gravitazionale, elettrostatico o di coesione e, in particolare, sono *conservative*. Questo ci permette di scrivere il lavoro interno come una variazione di una funzione di stato che indichiamo con \mathcal{V} , ovvero:

$$\mathcal{L}_{\text{int}} = \mathcal{V}(B) - \mathcal{V}(A).$$

Diventa altresì naturale introdurre un'energia potenziale tale che:

$$\mathcal{V} = -\mathcal{U},$$

ed è chiaro che essa dipende solo dalle proprietà interne del sistema.

Solitamente i sistemi che incontreremo si trovano in quiete macrofisica e questo ci indica che l'energia cinetica corrisponde alla somma delle energie cinetiche delle singole molecole, risultando essere un'altra proprietà interna. In questo modo possiamo definire l'**energia interna** del sistema come somma del contributo potenziale e cinetico:

$$U = \mathcal{U} + \mathcal{T},$$

da cui segue che:

$$\mathcal{L}_{\text{est}} = \Delta(\mathcal{U} + \mathcal{T}) \equiv \Delta U.$$

È importante notare che l'energia interna è una **funzione di stato** e, in quanto tale, dipende dallo stato del sistema e non da come questo sia stato raggiunto o ottenuto. Queste considerazioni ci portano a scrivere:

$$\mathcal{L}_{\text{est}} = \Delta U, \tag{7.1}$$

che, per così dire, è un'espressione generale del primo principio della termodinamica.

Se anche le forze esterne sono conservative, allora vale un ragionamento analogo a quanto fatto per quelle interne e, indicando con W un'opportuna energia potenziale, si ha:

$$\mathcal{L}_{\text{est}} = -\Delta W.$$

Quanto fatto fino ad ora ci mostra che, in *presenza di forze conservative*, interne ed esterne al sistema, deve valere:

$$\Delta(U + W) = 0, \tag{7.2}$$

che è l'enunciato del primo principio della termodinamica quando si hanno

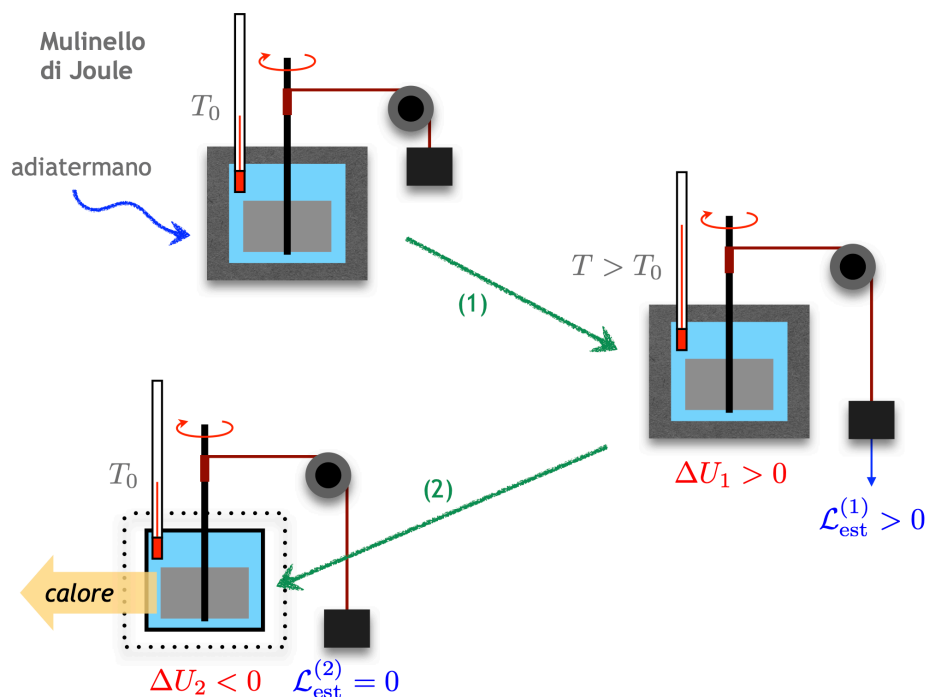


Figura 7.1: Mulinello di Joule: rappresentazione schematica dell'esperienza. Vedere il testo per i dettagli.

forze esterne conservative. E se tali forze esterne fossero di natura *dissipativa*? Per rispondere a questa domanda, consideriamo l'esperienza illustrata schematicamente nella figura 7.1, noto come **mulinello di Joule**.

Mulinello di Joule

In un calorimetro con un rivestimento adiatermano si trova dell'acqua a temperatura iniziale T_0 , pari a quella dell'ambiente esterno, in cui è immerso un *mulinello a palette* che, ruotando, permette di trasferire energia all'acqua per mezzo dell'attrito che si genera tra le palette e l'acqua stessa. Il mulinello è collegato ad un peso tramite una corda avvolta attorno al suo albero: facendo cadere il peso per effetto della forza di gravità, si mette in moto anche il mulinello.

Nella prima parte dell'esperienza, figura 7.1 in alto a sinistra, il corpo viene lasciato libero di cadere. La forza di gravità (esterna e conservativa) compirà, come ben noto, un lavoro $\mathcal{L}_{\text{est}}^{(1)} > 0$. Questa energia mette in moto il mulinello e viene trasferita all'acqua provocandone un aumento di energia interna $\Delta U_1 > 0$ per quanto detto sopra (primo principio in presenza di forze conservative²). Si osserva anche un aumento della temperatura dell'acqua all'interno del calorimetro, che indichiamo con $T > T_0$ (figura 7.1 a destra). Questo è dovuto al moto caotico delle molecole dell'acqua generato dalle palette del mulinello: l'energia è stata trasferita all'acqua in virtù della forza gravitazionale che ha compiuto lavoro.

²Si osservi che la presenza delle forze di attrito interne al sistema e del loro lavoro entra in gioco solo per permettere il trasferimento all'acqua del lavoro compiuto della forza esterna: il lavoro esterno è compiuto sul sistema da forze conservative.

A questo punto rimuoviamo il rivestimento adiatermano, permettendo così all'acqua di scambiare calore con l'ambiente circostante e riportarsi alla temperatura iniziale T_0 , come illustrato in figura 7.1 in basso a sinistra. In questa seconda parte dell'esperimento non abbiamo alcun lavoro da parte delle forze esterne, quindi $\mathcal{L}_{\text{est}}^{(2)} = 0$. Ciò nonostante, la variazione di temperatura dell'acqua ci fa pensare ad una variazione di energia interna $\Delta U_2 \neq 0$. Inoltre, il sistema "acqua", riportandosi nelle condizioni iniziali, ha compiuto un ciclo e, quindi, la variazione totale della sua energia interna $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$ deve essere nulla (essendo una funzione di stato), da cui $\Delta U_2 < 0$.

Complessivamente in questa esperienza abbiamo ottenuto che mentre $\Delta U = 0$, per le forze esterne $\mathcal{L}_{\text{est}} = \mathcal{L}_{\text{est}}^{(1)} + \mathcal{L}_{\text{est}}^{(2)} = -\Delta W \neq 0$, che contraddice la (7.2). Il fatto sta che nella seconda parte dell'esperienza abbiamo avuto un trasferimento di energia tra il sistema (l'acqua) e l'ambiente sotto forma di calore che indichiamo con Q . Per recuperare la validità della (7.2) anche in questo scenario, dobbiamo ammettere che lo scambio di calore è equivalente ad un lavoro delle forze esterne, ripristinando il *bilancio energetico*, in formula:

$$\mathcal{L}_{\text{est}} + Q = 0.$$

Quest'ultimo risultato è interessante perché ci permette, in generale, di interpretare il calore in termini di "lavoro". Ma di che lavoro si tratta?

Analizziamo in maggior dettaglio la natura delle forze in gioco nel mulinello di Joule. Il peso che cade non è chiaramente in quiete macrofisica. I suoi atomi, spostandosi nella stessa direzione, compiono un **lavoro coordinato**, \mathcal{L}_{co} . Per quanto riguarda invece l'acqua, dal punto di vista microscopico la variazione di temperatura T è dovuta alla variazione del moto *caotico* di agitazione termica delle molecole. Questa variazione del moto influisce sull'energia cinetica e, pur non essendoci effetti macroscopici, per il teorema dell'energia cinetica è stato compiuto del lavoro. Considerata l'origine di questo genere di lavoro, lo chiamiamo **lavoro caotico**, \mathcal{L}_{ca} . Possiamo quindi concludere che:

$$\mathcal{L}_{\text{est}} = \mathcal{L}_{\text{co}} + \mathcal{L}_{\text{ca}}. \quad (7.3)$$

J. R. Mayer e H. L. Helmholtz supposero che ci fosse un legame funzionale

$$\mathcal{L}_{\text{ca}} = f(Q)$$

tra il lavoro caotico e il calore, ma fu proprio Joule nel 1847 con i suoi esperimenti a provare l'esistenza di una proporzionalità diretta tra queste due quantità, ovvero:

$$\mathcal{L}_{\text{ca}} = \mathcal{J}Q, \quad (7.4)$$

dove \mathcal{J} è una costante di proporzionalità che discuteremo in seguito. In realtà, Mayer aveva pubblicato la medesima relazione di proporzionalità già nel 1842 e il valore numerico della costante nel 1845, ma gli furono ostili e nessuno considerò il suo lavoro...

Sostituendo la (7.3) nella (7.1) si ha:

$$\mathcal{L}_{co} + \mathcal{L}_{ca} = \Delta U,$$

che, esprimendo Q in joule (J), diventa:³

$$\mathcal{L}_{co} + Q = \Delta U.$$

Dal momento che stiamo considerando **stati di equilibrio termodinamico** abbiamo anche equilibrio meccanico e, dunque, il lavoro coordinato \mathcal{L}_{co} compiuto dalle forze esterne sarà uguale e contrario a quello subito dal sistema L , ovvero:

$$L = -\mathcal{L}_{co}.$$

Siamo così giunti alla ben nota formula che riassume l'essenza del **primo principio della termodinamica**:

Primo principio della termodinamica

$$Q = L + \Delta U, \tag{7.5}$$

che possiamo anche enunciare come:

PRIMO PRINCIPIO

Per un sistema termodinamico in quiete macrofisica la quantità di calore scambiata dal sistema con l'esterno uguaglia la somma del lavoro compiuto e della corrispondente variazione di energia interna.

Il primo principio, per quanto visto, estende la conservazione dell'energia al caso in cui siano presenti forze dissipative che liberano calore.

7.1.1 L'equivalente meccanico della caloria

Se consideriamo una trasformazione ciclica si ha $\Delta U = 0$ e, dal primo principio della termodinamica ed dalla (7.4), segue che:

$$\frac{L}{Q} = \mathcal{J} = 4.186 \text{ J cal}^{-1}$$

che è l'**equivalente meccanico della caloria** o **del calore**. Più in dettaglio:

Equivalente meccanico della caloria

EQUIVALENTE MECCANICO DELLA CALORIA

In qualunque trasformazione ciclica di qualunque sistema termodinamico, il rapporto tra il lavoro complessivo ricevuto e il calore complessivo sottratto (o viceversa) è una costante universale.

³Esprimendo il calore in joule come il lavoro, la costante \mathcal{J} scompare.

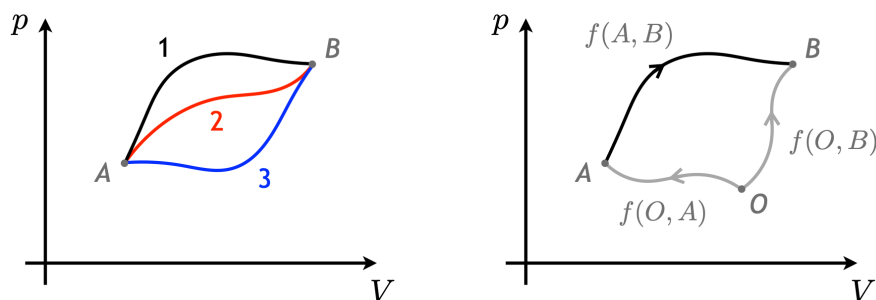


Figura 7.2: (Sinistra) Si osserva sperimentalmente che la differenza tra il calore scambiato e il lavoro compiuto dal sistema, $Q-L$, per andare dallo stato A allo stato B non dipende dalla particolare trasformazione eseguita. (Destra) La quantità $Q-L$ è riconducibile ad una funzione di stato definita a meno di una costante additiva arbitraria. Si veda il testo per i dettagli.

L'attuale valore numerico di \mathcal{J} è il risultato di sofisticate esperienze di elettromagnetismo, mentre le misure eseguite da Joule avevano portato al valore approssimato di 4.155 J cal^{-1} , comunque accurato per il periodo.

7.2 Osservazioni sperimentali e primo principio

Le osservazioni sperimentali mostrano che il lavoro L compiuto da un sistema per passare da uno stato iniziale di equilibrio A ad uno stato finale, sempre di equilibrio, B , così come il calore Q necessario, dipendono dalla particolare trasformazione seguita. Infatti δL e δQ non sono differenziali esatti. Per quanto riguarda il lavoro e la sua interpretazione geometrica nel piano di Clapeyron vista nel capitolo 6, questo aspetto risulta essere evidente dalla parte sinistra della figura 7.2: le aree sottese dalle tre trasformazioni (reversibili), corrispondenti ai lavori L_1 , L_2 e L_3 , sono differenti. Tuttavia, se indichiamo con Q_1 , Q_2 e Q_3 i calori scambiati dal sistema nelle tre trasformazioni, allora si trova sperimentalmente che:

$$Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 = Q_3 - L_3,$$

Questa osservazione di carattere fenomenologico, che vale anche per trasformazioni irreversibili, ci porta a concludere che $Q-L$ rappresenta una **funzione di stato** (funzionale potenziale), che indichiamo con U , e che chiamiamo **energia interna**.

Per essere più rigorosi, indichiamo con $(Q-L)_{AB}$ il valore della differenza tra Q e L per andare dallo stato A a B e poniamo:

$$(Q-L)_{AB} = f(A,B),$$

dove $f(A,B)$ è una funzione opportuna che dipende solo da A e B . Consideriamo, ora, uno stato di riferimento O , come in figura 7.2 a sinistra, e scegliamo due trasformazioni reversibili per andare ad A a B , rispettivamente.

Avremo:

$$(Q-L)_{OA} = f(O,A) \quad \text{e} \quad (Q-L)_{OB} = f(O,B).$$

Dal momento che $(Q-L)_{AB}$ non dipende dalla particolare trasformazione, possiamo andare dallo stato A allo stato B passando da O e scrivere:

$$\begin{aligned} (Q-L)_{AB} &= (Q-L)_{AO} + (Q-L)_{OB}, \\ &= -(Q-L)_{OA} + (Q-L)_{OB}, \end{aligned}$$

dove, per la reversibilità della trasformazione, $(Q-L)_{AO} = -(Q-L)_{OA}$. In funzione di f la relazione appena ottenuta diventa:

$$f(A,B) = f(O,B) - f(O,A).$$

Se, fissato lo stato di riferimento O , definiamo

$$U(A) \equiv f(O,A) \quad \text{e} \quad U(B) \equiv f(O,B),$$

allora:

$$(Q-L)_{AB} = U(B) - U(A),$$

da cui segue, omettendo gli indici e ponendo $\Delta U = U(B) - U(A)$:

$$Q = L + \Delta U,$$

che corrisponde, ancora una volta, alla formula (7.5) che è il primo principio della termodinamica.

Per come abbiamo introdotto l'energia interna passando dal funzionale f , diventa chiaro che questa quantità, almeno a questo livello, è definita a meno di una costante additiva arbitraria.

7.3 Considerazioni finali

L'espressione (7.5), sintesi del primo principio della termodinamica, vale sia per trasformazioni reversibili, sia per trasformazioni irreversibili tra due stati di equilibrio termodinamico A e B di un sistema.

Nel caso in cui la trasformazione sia reversibile possiamo scrivere la **forma differenziale del primo principio**, che è:

Forma differenziale
del primo principio

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

dove si nota la presenza del differenziale *esatto* dU .

Infine, se il lavoro esterno è associato a variazioni di volume, si ha:

$$\delta Q = p dV + dU,$$

dove $\delta L = p dV$, come già discusso nel capitolo 6.

Applicazioni del primo principio

NEL CAPITOLO 7 abbiamo mostrato come l'energia e il suo trasferimento tra sistemi differenti portino al cosiddetto primo principio della termodinamica. Ora siamo pronti per vederlo all'opera in alcune applicazioni che ci porteranno a calcolare l'espressione dell'energia interna di un gas ideale e il suo calore specifico. Avremo anche modo di rivedere il calore specifico di un solido alla luce delle nostre nuove conoscenze.

8.1 L'energia interna

Un sistema in equilibrio termodinamico caratterizzato da pressione, volume e temperatura, è descritto da una *funzione di stato*, ovvero una funzione che dipende dalle sole coordinate termodinamiche dello stato del sistema e non da come quella specifica configurazione sia stata ottenuta. Una funzione di stato può essere sempre riportata alla forma $f(p, V, T) = 0$. Questo implica che, fissate due delle tre coordinate termodinamiche, anche la terza risulta definita.

Le ultime pagine del capitolo precedente hanno messo in luce come anche l'energia interna U sia una *funzione di stato*. Scegliendo due delle variabili termodinamiche tra la terna (p, V, T) abbiamo i seguenti differenziali esatti, che ci permetteranno di ottenere degli interessanti risultati fisici. Prendendo p e T come coordinate libere:

$$U(p, T) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT. \quad (8.1)$$

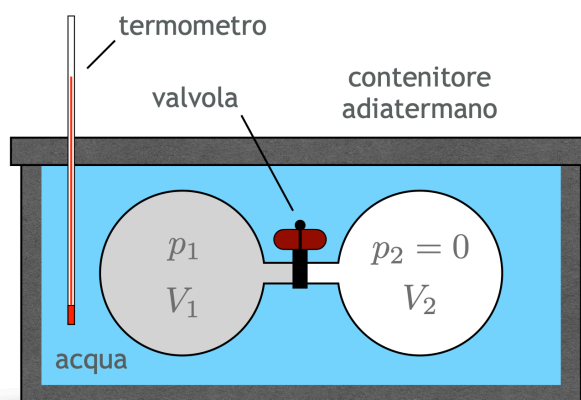


Figura 8.1: Espansione libera di un gas ideale: esperienza di Joule.

Se ci riferiamo a p e V , invece:

$$U(p, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV. \quad (8.2)$$

Infine, per un sistema descritto da V e T :

$$U(V, T) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (8.3)$$

8.2 Gas ideali: l'energia interna

Per studiare la dipendenza dell'energia interna di un gas ideale dalle sue coordinate termodinamiche (p, V, T) si può utilizzare un'altra esperienza realizzata da Joule e nota come **espansione libera di un gas**.

8.2.1 L'espansione libera di un gas ideale

Lo schema dell'esperienza di Joule è rappresentato in figura 8.1, dove due contenitori, uno di volume V_1 contenente un gas ideale a pressione p_1 e uno di volume V_2 in cui è stato fatto il vuoto ($p_2 = 0$), sono uniti da un condotto chiuso da una valvola. Il tutto è inizialmente in equilibrio termodinamico con l'acqua contenuta in un calorimetro (con pareti adiabatiche).

Quando si apre la valvola il gas può espandersi occupando anche il contenitore vuoto e raggiungendo un nuovo stato di equilibrio. Dal momento che la trasformazione non è reversibile, per calcolare il lavoro compiuto dal gas occorre utilizzare il lavoro della forza esterna, che è nulla, essendo $p_2 = 0$, ottenendo:

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} p_2 dV = 0,$$

dove $V_i = V_1$ è il volume occupato inizialmente dal gas e $V_f = V_1 + V_2$ è quello finale. Dal momento che il lavoro compiuto del gas è nullo, si parla di **espansione libera**.

Le osservazioni sperimentali mostrano anche che la temperatura dell'acqua T non varia¹ e, in più, essendo il sistema complessivo *isolato* dall'ambiente esterno, concludiamo anche che:

$$Q = 0.$$

Utilizzando il primo principio, otteniamo che deve essere:

$$Q = L + \Delta U \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0,$$

e, quindi, l'energia interna rimane costante.

Durante la trasformazione (irreversibile) del gas, delle tre coordinate termodinamiche solo la temperatura è rimasta costante. Infatti, l'aumento del volume occupato del gas per T costante richiede una diminuzione della pressione, dovendo soddisfare sempre l'equazione di Clapeyron $pV = nRT$ (il numero di moli n del gas non varia durante l'espansione). Queste considerazioni ci conducono direttamente ad affermare che:

$$U = U(T),$$

cioè, l'energia interna del gas ideale dipende solo dalla temperatura. Questo risultato è in accordo con quanto avevamo trovato (e giustificato!) attraverso la teoria cinetica (si veda il paragrafo 5.6), che riportiamo per completezza:

$$U = \frac{f}{2} nRT, \quad (8.4)$$

dove f sono i gradi di libertà del gas.

Diamo qualche dettaglio in più. Se, per descrivere il gas scegliamo p e T , il differenziale di U è dato dalla (8.1) e, poiché non dipende da p ,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0,$$

nota come **condizione di Clausius**, da cui segue:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT. \quad (8.5)$$

Condizione di
Clausius

Analogamente, la scelta di V e T come coordinate libere ci porta al differenziale (8.3) che, essendo:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0,$$

¹In realtà vedremo che per un gas reale la temperatura varia. Tuttavia questo esperimento viene condotto in condizioni per cui il gas, pur essendo reale, si comporta con buona approssimazione come se fosse ideale, portando ad una variazione di temperatura non significativa.

perché U non dipende da V , si riduce a:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (8.6)$$

Utilizzando la (8.4), è facile ricavare che, per un gas ideale:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \text{costante},$$

Condizione di Joule che è detta **condizione di Joule**.

Confrontando la (8.5) e la (8.6) arriviamo all'identità:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (8.7)$$

8.3 I calori specifici dei gas ideali

Quando lo abbiamo definito nel capitolo 4 partendo da considerazioni fenomenologiche, abbiamo detto che il **calore specifico** corrisponde alla quantità di calore che occorre somministrare all'unità di massa di un corpo per aumentarne di 1 grado la temperatura.

Da quanto abbiamo appreso fino ad ora sappiamo che il calore scambiato da un sistema dipende dalla trasformazione termodinamica subita. Come conseguenza, per un gas possiamo definire differenti calori specifici. Parlando di **calori specifici medi**, in cui il calore Q porta a una variazione di temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$, possiamo distinguere il **calore specifico medio a pressione costante** (ci riferiamo a quelli *molari*):

$$\bar{c}_p(T_1, T_2) = \frac{1}{n} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_p,$$

o il **calore specifico medio a volume costante**:

$$\bar{c}_v(T_1, T_2) = \frac{1}{n} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V,$$

dove n è il numero di moli e i pedici indicano la coordinata che è mantenuta costante durante la trasformazione. È possibile anche avere una trasformazione generica, in cui sia p sia V variano. In questo caso si scrive semplicemente:

$$\bar{c}_x(T_1, T_2) = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T},$$

dove x indica la particolare trasformazione eseguita.

Calore specifico Il **calore specifico**, invece, si ottiene dalle corrispondenti definizioni basate sulle variazioni infinitesime. Per una isobara (pressione costante) abbiamo:

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p,$$

per una isocora (volume costante):

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V,$$

e, nel caso generale:

$$c_x = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}.$$

Partendo dai calori specifici molari è immediato ottenere le corrispondenti **capacità termiche** C_k , $k = p, V, x$, usando la relazione $C_k = n c_k$.

Capacità termica

Nel caso specifico di un gas ideale è facile ricavare le espressioni analitiche dei calori specifici partendo dalla forma differenziale del primo principio, $\delta Q = \delta L + dU$, ponendo $\delta L = p dV$.

Per un gas soggetto ad una trasformazione isobara si ha:

$$c_p = \frac{1}{n} \left(p \frac{dV}{dT} \right)_p + \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_p.$$

Possiamo ricavare la dipendenza del volume dalla temperatura e la sua derivata usando l'equazione di Clapeyron:

$$V = \frac{nRT}{p} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{n} \left(p \frac{dV}{dT} \right)_p = R,$$

da cui segue:

$$c_p = R + \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_p. \quad (8.8)$$

Se il gas subisce una trasformazione isocora, essendo $dV = 0$, possiamo scrivere direttamente:

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (8.9)$$

Utilizzando l'identità (8.7) e sostituendo la (8.9) nella (8.8) otteniamo la cosiddetta **relazione di Mayer**, secondo cui:

Relazione di Mayer

$$c_p - c_V = R. \quad (8.10)$$

Il fatto che $c_p > c_V$ si può comprendere facilmente dal primo principio, $Q = L + \Delta U$. Quando si fornisce del calore al gas mantenendo la pressione costante, parte del calore viene utilizzato per il lavoro e parte va a contribuire all'energia interna, variando la temperatura. Mantenendo il volume costante, invece, $L = 0$ e tutto il calore fornito porta ad una variazione di energia interna e, di conseguenza, di temperatura. È chiaro che, fornendo la stessa quantità di calore, nel primo caso si ha una variazione di temperatura minore e, quindi, un calore specifico maggiore.

Gas ideale	c_V	c_p
monoatomico	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
biatomico	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
poliatomico	$3R$	$4R$

Tabella 8.1: Calore specifico a volume costante e a pressione costante per i diversi tipi di gas ideale.

Per una trasformazione generica del gas ideale si può scrivere:

$$\begin{aligned}
 c_x &= \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \\
 &= \frac{p dV}{n dT} + \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \\
 &= \frac{p dV}{n dT} + c_V,
 \end{aligned}$$

dove la derivata del volume rispetto alla temperatura va calcolata in accordo alla particolare trasformazione subita dal gas.

Calore specifico di
un gas ideale

Grazie alla (8.4) ricaviamo le seguenti espressioni analitiche del calore specifico a volume e a pressione costante per un gas ideale con f gradi di libertà:

$$c_V = \frac{f}{2}R \quad \text{e} \quad c_p = \frac{f+2}{2}R,$$

rispettivamente. Le espressioni esplicite sono riportate nella tabella 8.1.

In realtà, i valori dei calori specifici previsti per i gas ideali sono puramente teorici e si possono discostare molto dagli andamenti sperimentali ottenuti per i gas reali. La figura 8.2 mostra a sinistra l'andamento realistico di c_V per l'idrogeno molecolare, che è biatomico: si nota come per basse temperature la molecola reale si comporta come se fosse un gas monoatomico dove contribuiscono solo i gradi di libertà traslazionali e $c_V = \frac{3}{2}R$. Aumentando la temperatura entrano in gioco anche quelli rotazionali, raggiungendo il valore $c_V = \frac{5}{2}R$. Per alte temperature contribuiscono ulteriori gradi di libertà, quelli vibrazionali, che portano il calore specifico a $c_V = \frac{7}{2}R$, come per un gas ideale poliatomico. Nella parte destra della figura 8.2 possiamo trovare l'andamento sperimentale di c_V in funzione della temperatura per alcuni gas reali.

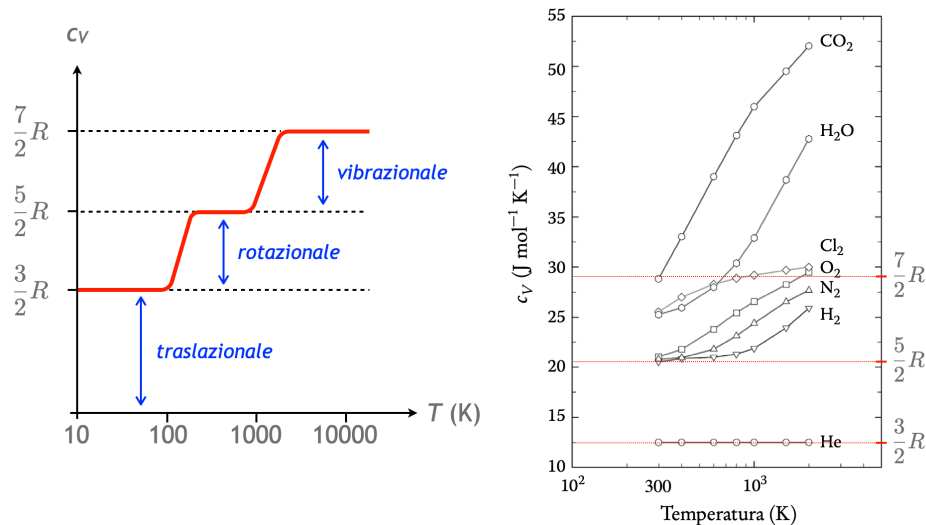


Figura 8.2: (Sinistra) Andamento realistico del calore specifico a volume costante c_V in funzione della temperatura per l'idrogeno molecolare, H_2 . (Destra) Calore specifico a volume costante c_V in funzione della temperatura per alcuni gas reali. Adattata da: I. Bello, *Vacuum and Ultravacuum – Physics and Technology* (CRC Press, 2017).

Infine, è molto importante osservare che dalla (8.9) segue l'espressione differenziale:

$$dU = n c_V dT, \quad (8.11)$$

che lega la variazione infinitesima di energia interna alla variazione infinitesima di temperatura e, in virtù dell'identità (8.7), vale per qualsiasi tipo di trasformazione subita dal gas.

8.4 Il calore specifico dei solidi

Nel capitolo 5 abbiamo applicato il teorema di equipartizione dell'energia ai 6 gradi di libertà (3 cinetici e 3 potenziali) di un solido cristallino, ottenendo per l'energia interna:

$$U = 3nRT,$$

dove n è il numero di moli. Se trascuriamo la dilatazione termica il volume rimane costante ($dV = 0$) e il primo principio in forma differenziale si riduce a $\delta Q = dU$, da cui otteniamo per il calore specifico:

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = 3R,$$

conosciuta come **legge di Dulong-Petit**. Questo risultato *classico* conferma la validità dell'ipotesi di attribuire 6 gradi di libertà ad una molecola poliatomica, come per un corpo rigido. Legge di Dulong-Petit

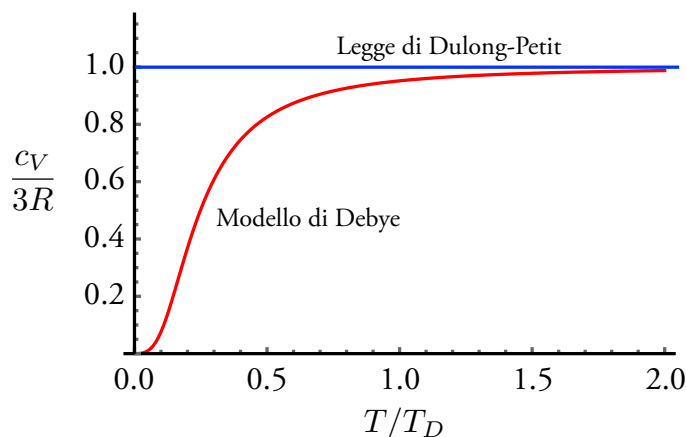


Figura 8.3: Andamento del calore specifico dei solidi in funzione di T/T_D secondo il modello quantistico di Debye (linea rossa). La linea orizzontale blu si riferisce alla legge di Dulong–Petit per cui $c_V = 3R$.

Sostanza	T_D (K)	Sostanza	T_D (K)
Alluminio	426	Piombo	96
Argento	225	Platino	240
Cadmio	186	Rame	344.5
Cromo	610	Silicio	640
Diamante	2200	Stagno (bianco)	195
α -Ferro	464	Titanio	420
Ghiaccio	192	Tungsteno	405
Nichel	440	Zaffiro	1047
Oro	165	Zinco	300

Tabella 8.2: Temperatura di Debye di alcune sostanze.

La legge di Dulong–Petit è approssimativamente valida solo al di sopra di una temperatura caratteristica dei solidi detta **temperatura di Debye**, T_D . Questo comportamento è evidente nella figura 8.3, dove è riportato l'andamento del calore specifico dei solidi in funzione di T/T_D secondo il **modello quantistico di Debye**, che è in ottimo accordo con i dati sperimentali. I valori di T_D per alcune sostanze sono indicati nella tabella 8.2.

8.5 Trasformazioni reversibili del gas ideale

Utilizzando la (8.11), la forma differenziale del primo principio per un gas ideale si scrive:

$$\delta Q = p dV + n c_V dT,$$

che applicheremo al caso di alcune rilevanti trasformazioni.

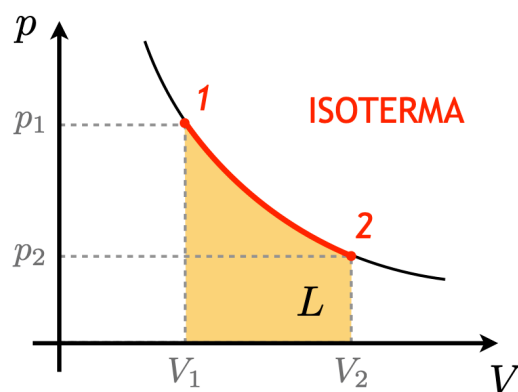


Figura 8.4: Trasformazione isoterma di un gas ideale. L'area evidenziata sotto la curva corrisponde al lavoro compiuto dal gas per andare dallo stato 1 allo stato 2.

8.5.1 Trasformazione isoterma

La prima trasformazione di un gas ideale che consideriamo è quella isoterma. Dal momento che T è costante, dall'equazione di stato dei gas perfetti otteniamo la relazione:

$$pV = \text{cost.},$$

corrispondente alla legge di Boyle–Mariotte e che, nel piano di Clapeyron, è un'iperbole equilatera, come rappresentato in figura 8.4. Essendo $dT = 0$, si ha $\delta Q = p \delta V = \delta L$ e possiamo facilmente calcolare il calore (e il lavoro) necessario per far espandere il gas da un volume iniziale V_1 al volume finale $V_2 > V_1$ (si veda la figura 8.4):

$$Q = L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV,$$

che, integrando, dà:

$$Q = L = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2},$$

dove, per il calcolo, abbiamo utilizzato $pV = nRT$. Osserviamo che:

- *espansione isoterma*: $V_2 > V_1$ quindi $Q > 0$ (calore assorbito);
- *compressione isoterma*: $V_2 < V_1$ quindi $Q < 0$ (calore ceduto).

8.5.2 Trasformazione isobara

Per questa trasformazione la pressione si mantiene costante, mentre il volume e la temperatura variano. Questo significa che, nel piano di Clapeyron, il punto associato allo stato iniziale 1 e quello dello stato finale 2 appartengono

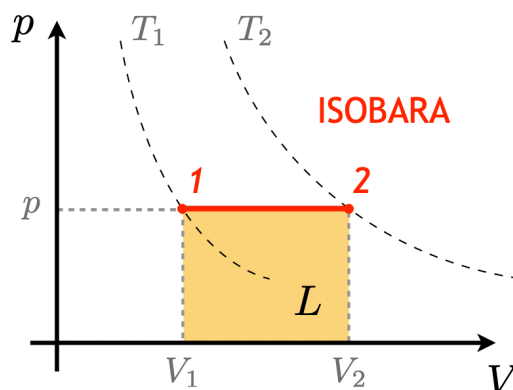


Figura 8.5: Trasformazione isobara di un gas ideale. L'area evidenziata corrisponde al lavoro compiuto dal gas per andare dallo stato 1 allo stato 2. Le linee tratteggiate indicano le due isoterme passanti per lo stato iniziale e per lo stato finale, rispettivamente, con temperature $T_1 < T_2$.

a due isoterme distinte, come mostrato nella figura 8.5. Il legame tra V e T segue da $pV = nRT$ con p costante ed è dato da:

$$\frac{T}{V} = \text{cost.}$$

Il lavoro compiuto dal gas si ottiene come:

$$L = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1),$$

essendo, per un'isobara:

$$p = nR \frac{T_k}{V_k} \quad (k = 1, 2).$$

Il calore, invece, si può ricavare dal primo principio e dall'equazione di Clapeyron:

$$\begin{aligned} Q &= p(V_2 - V_1) + nc_V(T_2 - T_1), \\ &= nc_p(T_2 - T_1), \end{aligned}$$

con $c_p = c_V + R$ (relazione di Mayer).

8.5.3 Trasformazione isocora o isovolumica

Nel caso di un'isocora il volume non cambia e, come conseguenza, non viene compiuto o subito lavoro da parte del gas, da cui segue che $\delta Q = dU$. Si ha dunque uno scambio di calore:

$$Q = \Delta U = nc_V(T_2 - T_1),$$

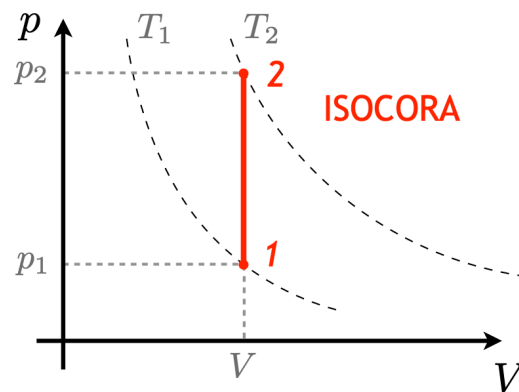


Figura 8.6: Trasformazione isocora di un gas ideale. Le linee tratteggiate indicano le due isoterme passanti per lo stato iniziale e per lo stato finale, rispettivamente, con temperature $T_1 < T_2$.

dove, come mostrato in figura 8.6, T_1 e T_2 sono le temperature dello stato finale e di quello iniziale, rispettivamente. La pressione e la temperatura sono legate dalla relazione:

$$\frac{T}{p} = \text{cost.},$$

dal momento che, mantenendo V costante:

$$V = nR \frac{T_k}{p_k} \quad (k = 1, 2).$$

8.5.4 Trasformazione adiabatica

Quando, durante la trasformazione, il gas non scambia calore, $\delta Q = 0$, siamo in presenza di una trasformazione adiabatica. Il primo principio in forma differenziale si scrive:

$$pdV + nc_V dT = 0. \quad (8.12)$$

Poiché in questo caso tutte e tre le coordinate termodinamiche variano durante la trasformazione, differenziando l'equazione di Clapeyron si ha:

$$pdV + Vdp = nRdT \quad \Rightarrow \quad ndT = \frac{pdV + Vdp}{R}$$

che, sostituita nella (8.12), dà:

$$c_p \frac{dV}{V} + c_V \frac{dp}{p} = 0, \quad (8.13)$$

con $c_p = c_V + R$. Definendo il **coefficiente adiabatico**:

Coefficiente
adiabatico

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V},$$

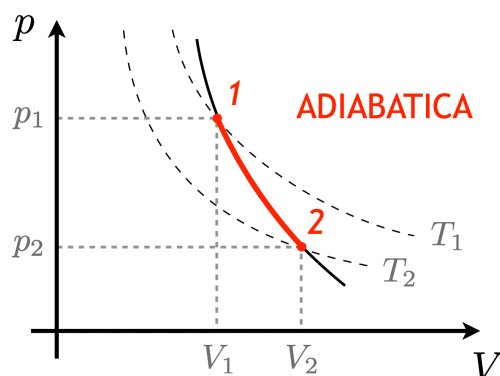


Figura 8.7: Trasformazione adiabatica di un gas ideale. Le linee tratteggiate indicano le due isoterme passanti per lo stato iniziale e per lo stato finale, rispettivamente, con temperature $T_1 > T_2$.

l'equazione (8.13) si riscrive come:

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

che, integrando, diventa:

$$\int \frac{dp}{p} = -\gamma \int \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln p = -\gamma \ln V + \text{cost.},$$

ovvero:

$$pV^\gamma = \text{cost.}, \quad (8.14)$$

che permette di rappresentare una trasformazione adiabatica nel piano di Clapeyron. Poiché $c_p > c_V$, allora $\gamma > 1$ e la curva che rappresenta una trasformazione adiabatica ha una pendenza maggiore rispetto alle quella di una qualsiasi isoterma, come si nota dalla figura 8.7.

Grazie all'equazione di stato $pV = nRT$, che è sempre valida in ogni punto del piano di Clapeyron, possiamo riscrivere la (8.14) in funzione di T e V , ottenendo:

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost.}, \quad (8.15)$$

oppure in funzione di p e T :

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cost.} \quad (8.16)$$

Equazioni di Poisson Le tre relazioni (8.14), (8.15) e (8.16) sono dette **equazioni di Poisson** e descrivono il legame tra diverse coppie di coordinate termodinamiche in presenza di una **trasformazione adiabatica reversibile**. Ricordando che c_V e c_p dipendono dal tipo di gas ideale, nella tabella 8.3 abbiamo riportato i valori del corrispondente coefficiente adiabatico γ .

Due trasformazioni adiabatiche distinte associate allo stesso gas ideale non si intersecano mai. Se per assurdo si intersecassero in un punto (stato)

Gas ideale	$\gamma = c_p/c_V$
monoatomico	$\frac{5}{3} \approx 1.67$
biatomico	$\frac{7}{5} = 1.4$
poliatomico	$\frac{4}{3} \approx 1.33$

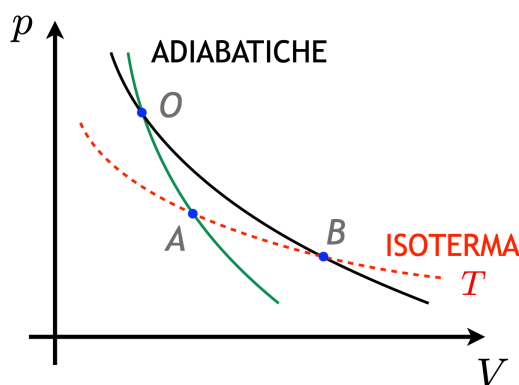
 Tabella 8.3: Coefficiente adiabatico γ per i diversi tipi di gas ideale


Figura 8.8: Due trasformazioni adiabatiche distinte associate allo stesso gas non possono intersecarsi nel piano di Clapeyron: se si intersecassero, come in figura, si arriverebbe ad un assurdo. Si veda il testo per i dettagli.

O del piano di Clapeyron, allora potremmo considerare una trasformazione isoterma alla temperatura T che le interseca in due punti (stati) *distinti* A e B , rispettivamente, come mostrato in figura 8.8. Trattandosi di trasformazioni adiabatiche distinte, devono valere contemporaneamente:

$$T_O V_O^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \quad \text{e} \quad T_O V_O^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

da cui segue che $V_A = V_B$ essendo $T_A = T_B = T$ (i due stati appartengono alla stessa isoterma). Ma questo implica anche che $p_A = p_B$ (per via dell'equazione di stato $pV = nRT$) e, infine, deve essere $A \equiv B$, che è assurdo, dal momento che siamo partiti dall'ipotesi che i due punti fossero distinti!

8.5.5 Trasformazione politropica

Una **trasformazione politropica** è descritta dalla relazione:

$$pV^k = \text{cost.}, \tag{8.17}$$

Trasformazione
politropica

k	Trasformazione	Formula
0	isobara	$p = \text{cost.}$
1	isoterma	$pV = \text{cost.}$
$\gamma = c_p/c_V$	adiabatica	$pV^\gamma = \text{cost.}$
∞	isocora	$V = \text{cost.}$

Tabella 8.4: Legame tra il valore di k e le principali trasformazioni reversibili.

dove $k \in \mathbb{R}$. Tutte le trasformazioni precedenti sono ottenibili da una politropica per una scelta opportuna del valore di k , come indicato nella tabella 8.4. Per quanto riguarda l'isocora, si noti che essendo il prodotto pV^k costante, anche $p^{1/k}V$ lo sarà ($k \neq 0$), quindi:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} p^{1/k}V = V.$$

È interessante e istruttivo calcolare il calore specifico associato ad una trasformazione politropica:

$$c_k = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_k.$$

Dal primo principio in forma differenziale e ricordando che $dU = nc_V dT$ per *qualsiasi* trasformazione di un gas ideale, otteniamo:

$$\begin{aligned} c_k &= \frac{1}{n} \left[\frac{(pdV)_k}{dT} + \left(\frac{dU}{dT} \right)_k \right] \\ &= \frac{1}{n} \frac{(pdV)_k}{dT} + c_V. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Ora dobbiamo calcolare pdV per la trasformazione politropica, come abbiamo messo in evidenza esplicitando il pedice k . Differenziando la relazione (8.17) si ha:

$$k p V^{k-1} dV + dp V^k = 0,$$

e, dopo aver semplificato:

$$k p dV + dp V = 0, \quad (8.19)$$

che esplicita il legame esistente tra pdV e dpV nel caso di una trasformazione politropica. Utilizzando il differenziale dell'equazione di Clapeyron (che è sempre valida) sappiamo che

$$dpV = nRdT - p dV,$$

k	Trasformazione	c_k
0	isobara	$c_V + R = c_p$
1	isoterma	∞
$\gamma = c_p/c_V$	adiabatica	0
∞	isocora	c_V

Tabella 8.5: Legame tra il valore di k della politropica $pV^k = \text{cost.}$ e il calore specifico associato alle principali trasformazioni di un gas ideale.

che, inserito nella (8.19), ci permette di scrivere:

$$(pdV)_k = n \frac{R}{1-k} dT.$$

Infine, sostituendo $(pdV)_k$ nella (8.18), ricaviamo:

$$c_k = c_V + \frac{R}{1-k}.$$

Assegnati i valori di k è immediato trovare i calori specifici relativi alle trasformazioni corrispondenti, che sono riassunti nella tabella 8.5. Si noti che per l'isoterma ($k = 1$) troviamo $c_k \rightarrow \infty$: in questo caso lo scambio di calore non provoca alcuna variazione di temperatura. In aggiunta, osserviamo che per $1 < k < \gamma$ si ha $c_k < 0$: fornendo calore, il gas si raffredda... perché il lavoro compiuto durante la trasformazione è tale da richiedere non solo l'energia fornita come calore, ma anche parte dell'energia interna del sistema stesso!

8.6 Adiabatica irreversibile e reversibile

Fino ad ora abbiamo considerato trasformazioni reversibili. In questo paragrafo analizzeremo un'espansione adiabatica che può avvenire in maniera irreversibile o reversibile per mettere in luce le differenze e motivarle dal punto di vista fisico.

Iniziamo con l'enunciare il problema. Una mole di un gas monoatomico è contenuta in un recipiente chiuso da un pistone di massa trascurabile, come rappresentato in figura 8.9. Il gas ha una temperatura di $T_1 = 300 \text{ K}$ e una pressione $p_1 = 10 \text{ atm}$, mentre la pressione esterna al pistone è $p_0 = 1 \text{ atm}$. Dapprima consideriamo il caso in cui, lasciando il pistone libero di muoversi, il gas si espande fino a che la sua pressione uguaglia quella esterna, raggiungendo l'equilibrio termodinamico. Assumendo il pistone e il contenitore adiatermani, il nostro problema è calcolare, una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico, il volume, la temperatura e il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione.

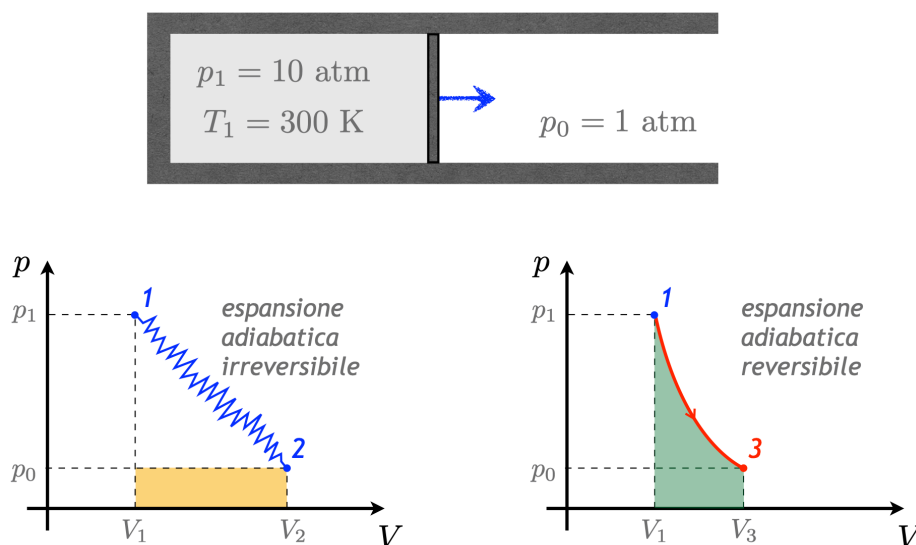


Figura 8.9: Espansione adiabatica di un gas ideale inizialmente a pressione p_1 e temperatura T_1 (in alto). Rappresentazione nel piano di Clapeyron dell'espansione nel caso di irreversibile (in basso a sinistra) e in quello reversibile (in basso a destra). Sono evidenziate le aree corrispondenti ai lavori compiuti dal gas nei due scenari.

Adiabatica irreversibile

In questo primo scenario siamo in presenza di un'espansione adiabatica *irreversibile* in quanto non è quasi-statica (non si passa da stati di equilibrio). Dal momento che è irreversibile, non possiamo applicare le equazioni di Poisson, che valgono solo in presenza di un'adiabatica *reversibile*. Per il calcolo procediamo partendo dal primo principio:

$$L_{\text{irr}} + \Delta U_{\text{irr}} = 0 \quad (8.20)$$

dove abbiamo posto $Q = 0$ (trasformazione adiabatica). Indicando con T_2 la temperatura finale di equilibrio, la variazione di energia interna è:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{irr}} &= n c_V (T_2 - T_1), \\ &= n \frac{3R}{2} (T_2 - T_1), \end{aligned}$$

mentre il lavoro si ottiene considerando quello fatto contro la forza esterna:

$$L_{\text{irr}} = p_0 (V_2 - V_1),$$

essendo V_1 e V_2 i volumi iniziale e finale, rispettivamente, occupati dal gas, come si può anche vedere dalla rappresentazione della trasformazione nel piano di Clapeyron (figura 8.9 in basso a sinistra). La (8.20) diventa:

$$p_0 (V_2 - V_1) + n \frac{3R}{2} (T_2 - T_1) = 0. \quad (8.21)$$

Grazie all'equazione di stato dei gas perfetti per gli stati di equilibrio iniziale e finale, possiamo scrivere (ricordiamo che $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$):

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_0} \quad \text{e} \quad V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = 2.46 \text{ L.}$$

e, sostituendo nella (8.21), si ricava:

$$T_2 = \left(\frac{2p_0}{p_1} + 3 \right) \frac{T_1}{5} = 192 \text{ K},$$

da cui:

$$V_2 = \frac{nRT_1}{5} \left(\frac{2}{p_1} + \frac{3}{p_0} \right) = 15.8 \text{ L}.$$

Infine, il lavoro compiuto dal gas è:

$$\begin{aligned} L_{\text{irr}} &= p_0(V_2 - V_1), \\ &= \frac{3nRT_1}{5} \left(1 - \frac{p_0}{p_1} \right) = 13.5 \times 10^2 \text{ J}. \end{aligned}$$

Supponiamo, ora, di eseguire una trasformazione adiabatica *reversibile* Adiabatica reversibile che porti il gas alla pressione finale p_0 e calcoliamo le stesse quantità richieste dal problema. Per calcolare il volume finale, che indichiamo con V_3 , ora possiamo utilizzare le equazioni di Poisson:

$$p_1 V_1^\gamma = p_0 V_3^\gamma,$$

con $\gamma = c_p/c_V = 5/3$. La trasformazione è rappresentata in basso a destra in figura 8.9. Per ricavare V_3 utilizzando l'equazione di Clapeyron per gli stati di equilibrio iniziale e finale, e riscriviamo l'equazione precedente in funzione di delle pressioni iniziali e finali, p_1 e p_0 , rispettivamente, e della temperatura T_1 . Ricaviamo per il volume finale:

$$V_3 = nRT_1 \frac{p_1^{(1-\gamma)/\gamma}}{p_0^{1/\gamma}} = 9.81 \text{ L},$$

che è minore rispetto a V_2 , quello occupato dal gas alla fine dell'espansione irreversibile.

Per ottenere la temperatura finale T_3 utilizziamo l'equazione di Poisson che lega pressione e temperatura:

$$p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_3^{1-\gamma} T_3^\gamma,$$

e, procedendo in modo analogo a quanto fatto sopra, otteniamo:

$$T_3 = T_1 \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 119 \text{ K},$$

che risulta minore di T_2 . Il passaggio da stati di equilibrio ha evitato la formazione di turbolenze che, generando calore interno, hanno influito sulla temperatura finale del caso irreversibile.

Trasformazione del gas	Volume finale (L)	Temperatura finale (K)	Lavoro del gas (J)
irreversibile	15.8	192	13.5×10^2
reversibile	9.81	119	22.5×10^2

Tabella 8.6: Valori finali ottenuti dopo l'espansione adiabatica del gas nel caso irreversibile e reversibile

Per quanto riguarda il lavoro eseguito dal gas, si ottiene come:

$$\begin{aligned}
 L_{\text{rev}} &= \int_{V_1}^{V_3} p \, dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_3} \frac{dV}{V^\gamma} \\
 &= p_1 V_1^\gamma \left(\frac{V_3^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right) \\
 &= \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_3} \right)^{\gamma-1} \right] = 22.5 \times 10^2 \text{ J},
 \end{aligned}$$

che, come ci si poteva attendere dalle considerazioni fatte in precedenza, è maggiore rispetto al caso irreversibile, L_{irr} . Infatti, per realizzare la trasformazione reversibile occorre variare la pressione del gas passando da stati di equilibrio fino a portarla ad uguagliare quella esterna. Questo richiede più lavoro da parte del gas nel caso reversibile rispetto a quello irreversibile. Per facilitarne il confronto, abbiamo riassunto i valori ottenuti nella tabella 8.6.

8.7 Il gradiente adiabatico secco

Come molti di voi sanno, alzandosi in quota non solo la pressione dell'aria diminuisce, ma anche la sua temperatura. Quest'ultimo effetto è principalmente dovuto alle correnti di convezione nella **troposfera**, che è sede dei principali fenomeni meteorologici e che si estende dal suolo fino a 10–15 km e dove, appunto, la temperatura diminuisce con l'altezza.

In quest'ultimo paragrafo applicheremo quanto appreso fino ad ora per calcolare il cosiddetto **gradiente adiabatico secco**, ovvero la dipendenza della temperatura dell'aria dall'altezza, che indicheremo con z , essendo $z = 0$ il livello del mare. Si parla di "secco" perché trascureremo l'umidità dell'aria e i conseguenti fenomeni, come la condensazione. Inoltre, osservando che l'aria è un cattivo conduttore di calore (discuteremo la conduzione del calore nel prossimo capitolo), durante i moti che spingono l'aria calda, meno densa, verso l'alto e quella fredda, di maggior densità, verso il basso, si hanno delle

espansioni e compressioni, rispettivamente, che possiamo considerare almeno in prima approssimazione adiabatiche.

Derivando la formula barometrica nel paragrafo 5.7.1 avevamo ottenuto la relazione

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mathcal{M} g}{RT} dz, \quad (8.22)$$

che lega la variazione di pressione infinitesima dp ad una variazione di altezza dz e dove \mathcal{M} è la massa molare del gas e g l'accelerazione di gravità. Se approssimiamo l'aria come un gas ideale poliatomico che subisce una trasformazione adiabatica, differenziando la (8.16) abbiamo:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T},$$

che, sostituita nella (8.22), ci porta all'equazione per il **gradiente adiabatico secco**: Gradiente adiabatico secco

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\mathcal{M} g}{R}.$$

Se, come valori, poniamo $\mathcal{M} = 29.0 \text{ g mol}^{-1}$ e $\gamma = 7/5$ (gas ideale biatomico), il risultato precedente ci dà (abbiamo anche posto $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$):

$$\frac{dT}{dz} = -9.8 \text{ K km}^{-1}.$$

Questo valore è più grande di quello osservato sperimentalmente di circa -6.5 K km^{-1} : questa discrepanza dipende principalmente dall'aver trascurato la condensazione del vapore d'acqua nelle masse in espansione.

Il trasferimento di calore

PPRIMA DI PROCEDERE oltre e arrivare al secondo principio della termodinamica, di cui parleremo nel capitolo 10, è opportuno descrivere i principali meccanismi con cui l'energia si trasferisce da un sistema ad un altro con come calore. Lo scopo delle prossime pagine non è quello di dare una trattazione esaustiva del problema. In genere, per descrivere in dettaglio il trasferimento di calore, è necessario studiare caso per caso considerando i materiali, il loro stato (solido, liquido, gassoso, ...) e la geometria delle parti coinvolte. In questo luogo tratteremo alcuni casi rilevanti (e particolarmente semplici!) che ci permetteranno di comprendere gli aspetti fondamentali dei meccanismi con cui l'energia si trasferisce da un corpo ad un altro sotto forma di calore in virtù di una differenza di temperatura. Ci focalizzeremo, in particolare, sul trasferimento di calore in regime stazionario.

9.1 I meccanismi di trasmissione del calore

Nella figura 9.1 abbiamo rappresentato in meccanismi principali con cui il calore si trasferisce da un sistema ad un altro: la *conduzione*, la *convezione* e l'*irraggiamento*. Prima di tutto, però, sottolineiamo che il calore **non è una forma di energia**, per così dire, "contenuta" in un corpo, ma **una forma in cui l'energia si trasferisce** da un corpo ad un altro in virtù di una differenza finita di temperatura.

Nel caso della conduzione, si ha trasferimento di energia attraverso un materiale o una sostanza senza che ci sia un trasporto di materia, come nel manico della pentola rappresentata in figura. Nella convezione, al contrario, si hanno moti di masse a temperature differenti, come l'acqua nella pentola.

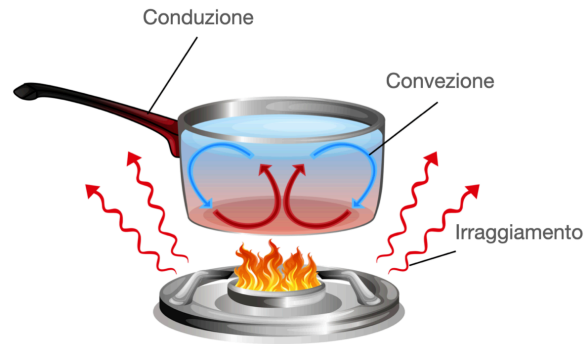


Figura 9.1: Rappresentazione schematica dei meccanismi di trasferimento di calore: conduzione, convezione e irraggiamento. (Immagine: Freepik.com)

Nel caso dell'irraggiamento, infine, l'energia è trasferita per mezzo delle onde elettromagnetiche (radiazione): il "calore" che percepiamo, ad esempio, dalla brace o da un fornello elettrico è dovuto alla radiazione infrarossa che viene emessa.

9.2 La conduzione in regime stazionario

Conduzione

La prima modalità di trasferimento di energia sotto forma di calore che trattiamo è quella legata alla **conduzione**. L'energia è trasferita attraverso i moti molecolari (vibrazionali e rotazionali) e il trasporto è di tipo *diffusivo*, nel senso che il calore propaga da regioni a temperatura maggiore a quelle con temperatura minore senza che si abbia trasferimento di materia. La conduzione si presenta prevalentemente nei solidi. Come abbiamo osservato nel capitolo 5, dal punto di vista microscopico la temperatura è legata al moto oscillatorio degli atomi o molecole del materiale. Nel caso dei solidi gli atomi sono vincolati ad oscillare attorno a posizioni che non variano apprezzabilmente nel tempo, e l'energia termica si trasmette a causa dell'interazione tra le molecole adiacenti: si parla di *meccanismo fononico*, in quanto è dovuto ai *fononi*, le vibrazioni reticolari. Per completezza, ricordiamo che nei metalli anche gli elettroni liberi contribuiscono al trasferimento di calore (*meccanismo elettronico*). Qui ci occuperemo solo di conduzione in *regime stazionario*, in cui, cioè, le quantità coinvolte non dipendono dal tempo.

9.2.1 La potenza termica

Gradiente di temperatura

La figura 9.2 indica uno scenario tipico di conduzione di calore: gli estremi di un barretta di materiale solido sono mantenuti alle temperature fisse T_c (temperatura calda) e T_f (temperatura fredda), rispettivamente. Essendo $T_c > T_f$, all'interno della barretta si crea un **gradiente di temperatura** che dipende dalle caratteristiche fisiche e geometriche del materiale. In regime stazionario, quando, cioè, anche il gradiente non dipende più dal tempo (ma solo dalla posizione nella barretta), la quantità di calore che fluisce nell'unità

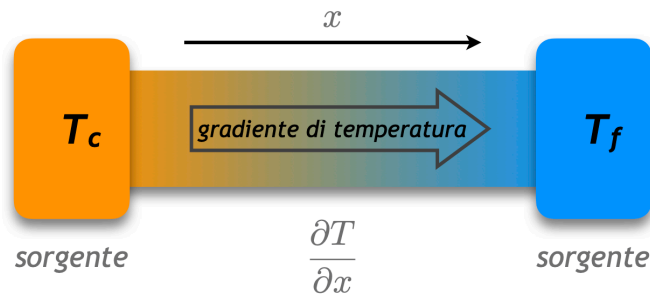


Figura 9.2: Conduzione in regime stazionario. Gli estremi di un barretta di materiale solido sono mantenuti alle temperature T_c (temperatura calda) e T_f (temperatura fredda), rispettivamente. All'interno della barretta si forma un *gradiente di temperatura* lungo la direzione x .

di tempo attraverso una superficie infinitesima dS all'interno del materiale si scrive:

$$dP = -\lambda dS \frac{\partial T}{\partial x},$$

dove con λ si indica la **conducibilità termica** e si è tenuto conto del fatto che il flusso di calore è opposto al gradiente di temperatura.

Conducibilità termica

Come scrivevamo sopra, la quantità di energia che viene trasferita attraverso il materiale dipende anche dalla sua geometria. Se si considera una *lastra*, ovvero un sistema in cui le dimensioni lineari della superficie S sono grandi rispetto al suo spessore l , possiamo trascurare gli effetti di bordo e integrare l'equazione precedente in dS , ottenendo la **legge di Fourier**:

Legge di Fourier

$$P = -\lambda S \frac{dT}{dx}, \tag{9.1}$$

dove P è la **potenza termica**. Osserviamo che, in regime stazionario, la potenza termica non dipende da x . Infatti, lo stato termico tra due superfici generiche S_1 e S_2 all'interno della nostra lastra non cambia e non viene nemmeno compiuto lavoro. Dal primo principio segue che:

Potenza termica

$$\Delta U = L = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0,$$

dove Q_1 e Q_2 indicano i calori che attraversano le superfici S_1 e S_2 , rispettivamente. In altre parole, il calore che entra attraverso una superficie deve uscire dall'altra e viceversa.

Integrando la (9.1) lungo la lunghezza della sbarretta:

$$\int_0^l P dx = -\lambda S \int_{T_1}^{T_2} dT,$$

si ha:

$$P = \frac{\lambda S}{l} (T_1 - T_2), \tag{9.2}$$

Legge di trasmissione del calore in regime stazionario

che è la **legge di trasmissione del calore in regime stazionario** (nel caso in cui le dimensioni della superficie siano molto maggiori rispetto a quelle dello spessore della lastra).

Materiale (metalli)	Conducibilità, λ ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
Acciaio inox	17
Acciaio (0.1% C)	45.4
Ferro	58
Alluminio	209
Rame	349

Materiale (da costruzione)	Conducibilità, λ ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
Plexiglass	0.19
Neve compressa (igloo)	0.22
Mattoni	0.80
Vetro	0.93
Calcestruzzo	1.28

Materiale (isolanti termici)	Conducibilità, λ ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
Aria (1 atm)	0.026
Gomma schiuma	0.030
Polistirolo espanso	0.035
Lana di pecora	0.04
Legno (fibre compresse)	0.06

Tabella 9.1: Conducibilità termiche di alcuni materiali.

Nella tabella 9.1 sono riportati i valori della conducibilità termica di alcuni metalli, materiali da costruzione e isolanti: maggiore è il valore della conducibilità, più grande sarà la potenza termica che attraversa il materiale. Si osserva che i metalli hanno una conducibilità termica da 2 a 3 ordini di grandezza più grande rispetto ai materiali isolanti.

9.2.2 Il flusso di calore

La potenza termica introdotta nel paragrafo precedente dipende dalla superficie del materiale attraversato dal calore. Come spesso accade, è più utile considerare quantità che non siano legate a caratteristiche geometriche dei sistemi sotto studio. Per questo motivo, spesso si considera al posto della

Flusso di calore potenza termica, il **flusso di calore**:

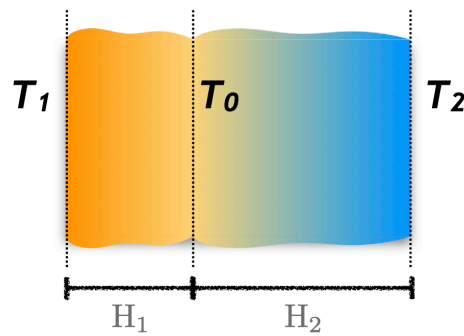


Figura 9.3: Flusso di calore attraverso due lastre poste in serie. Le superfici libere di due lastre con conduttanze unitarie H_1 e H_2 si trovano alle temperature costanti T_1 e T_2 . Le lastre sono messe a contatto diatermano tra loro. Si veda il testo per i dettagli del calcolo del flusso di calore.

$$\mathcal{F} = \frac{P}{S},$$

che, nel caso di una lastra, grazie alla (9.1) diventa:

$$\mathcal{F} = H(T_1 - T_2),$$

dove $H = \lambda/l$ è la **conduttanza unitaria** della lastra.

Supponiamo di mettere a contatto diatermano due lastre di materiale differente, con conduttanze unitarie H_1 e H_2 , come rappresentato in figura 9.3. In questa configurazione si dice che le due lastre sono poste in *serie*. Le superfici libere delle lastre sono mantenute alle temperature T_1 e T_2 , rispettivamente, con $T_1 > T_2$. Per calcolare il flusso di calore \mathcal{F} in regime stazionario, osserviamo che tutta l'energia che entra nel sistema dovrà anche uscirne (altrimenti non saremo in regime stazionario!) e, quindi, dovrà essere:

Lastre in serie

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 = \mathcal{F}_2,$$

dove \mathcal{F}_k è il flusso di calore attraverso il materiale di conduttanza H_k , con $k = 1, 2$. Dal momento che il gradiente della temperatura dipende solo dalla distanza dalle superfici, possiamo indicare con T_0 la temperatura a cui si trovano le superfici a contatto delle due lastre (si veda la figura 9.3). Abbiamo:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 = H_1(T_1 - T_0) \quad \text{e} \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}_2 = H_2(T_0 - T_2),$$

che implica:

$$\frac{\mathcal{F}}{H_1} = T_1 - T_0 \quad \text{e} \quad \frac{\mathcal{F}}{H_2} = T_0 - T_2,$$

da cui, sommando membro a membro, segue:

$$\mathcal{F} = H(T_1 - T_2),$$

con

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{H_1} + \frac{1}{H_2},$$

Conduttanza unitaria totale (lastre in serie) che permette di ricavare la **conduttanza unitaria totale** di due lastre poste in serie. In modo simile, possiamo anche calcolare la **caduta di temperatura** sulle due lastre, definita come:

$$\frac{T_1 - T_0}{T_0 - T_2} = \frac{H_2}{H_1}.$$

Quanto abbiamo visto può facilmente essere esteso ad un numero qualsiasi di lastre poste in serie.

9.3 La convezione in regime stazionario

Mentre il trasferimento di energia per conduzione riguarda prevalentemente i solidi, in cui non si verificano moti atomici macroscopici, quello per convezione è associato ai fluidi, dove questo tipo di moti può realizzarsi. Infatti, in questo secondo meccanismo, lo scambio di energia è dovuto al moto di masse di fluido aventi temperature e densità differenti e che, quindi, si possono muovere in presenza di un campo gravitazionale a causa di forze di galleggiamento.

Conduzione naturale e forzata In genere si distinguono due tipi di convezione: **convezione naturale** e **convezione forzata**. Quando in un fluido si instaura un gradiente di temperatura viene a crearsi anche un gradiente di densità che, in presenza di un campo gravitazionale, provoca il moto del fluido stesso. In questo scenario, la convezione è di tipo **naturale**. Ne sono esempio il moto dell'aria dovuto ad un termosifone o quello dell'acqua all'interno di una pentola su un fornello. La convezione è detta invece **forzata** quando il moto del fluido, responsabile dello scambio di calore, è dovuto ad agenti esterni (pompe, ventilatori, ...). Diventa chiaro che a causa del meccanismo fisico che sta alla base della convezione, per una trattazione completa occorre tenere conto sia del trasferimento di energia sia di materia. Si tratta, quindi, di problemi complicati che dipendono da molti parametri fisici e geometrici. In questo luogo studieremo solamente alcuni scenari particolari di convezione naturale.

9.3.1 La convezione naturale

Numero di Rayleigh Per trattare i problemi di convezione naturale, in cui il ruolo più importante, come sottolineato sopra, è dovuto alle forze di galleggiamento, è utile introdurre la seguente grandezza adimensionale, detta **numero di Rayleigh**:

$$R_a = A(T)L^3 \Delta T, \quad (9.3)$$

dove $A(T)$ è una funzione tipica del fluido che dipende da T , mentre L è una dimensione lineare caratteristica del sistema, come, ad esempio, lo spessore di un'intercapedine in cui è contenuto un fluido. Nella figura 9.4 è riportato l'andamento di $A(T)$ e della conducibilità termica dell'aria in funzione della temperatura.

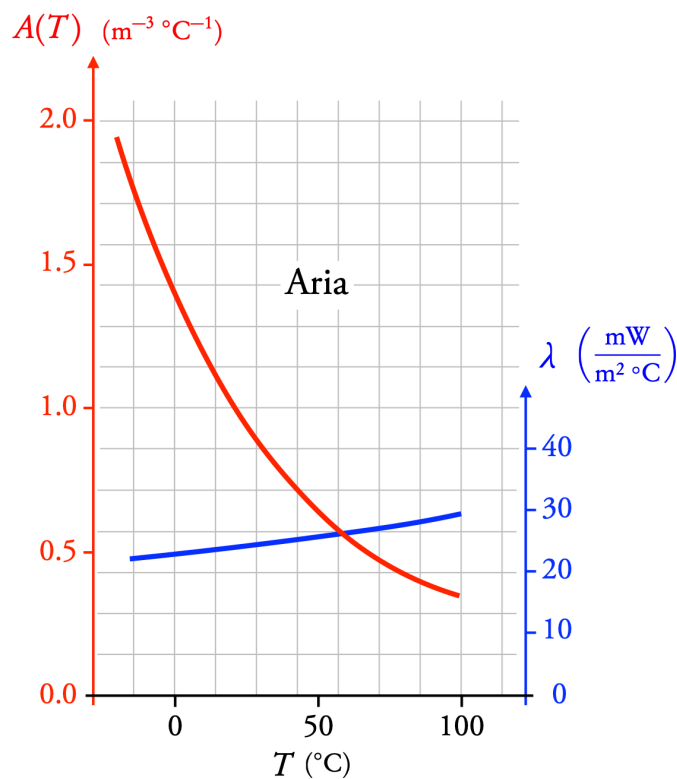


Figura 9.4: Andamento della funzione $A(T)$, legata al numero di Rayleigh R_a (linea rossa, scala a sinistra), e della conducibilità termica λ in funzione della temperatura (linea blu, scala a destra) nel caso dell'aria. (Figura adattata da: C. Mencuccini, V. Silvestrini, *Fisica – Meccanica e Termodinamica*, Casa Editrice Ambrosiana, 2016)

Anche nel caso della convezione naturale, come per la conduzione, possiamo scrivere in termini approssimati (ed empirici) la seguente formula per la potenza termica:

$$P = H_c S (T_1 - T_2) \tag{9.4}$$

dove S è la superficie del sistema e H_c è il **conduttanza convettiva unitaria** (o **coefficiente di scambio termico unitario**) che dipende dal numero di Rayleigh R_a .

Conduttanza convettiva unitaria

La conduttanza convettiva unitaria H_c dipende a sua volta dalla geometria e dalla temperatura e, nel seguito, considereremo la sua espressione empirica per alcune geometrie comuni.

9.3.2 Intercapedine tra pareti verticali

Un caso interessante è quello di un'intercapedine verticale tra due pareti distanti d e alle temperature T_1 e T_2 , dove si assume che le dimensioni lineari delle pareti siano molto maggiori di d . Qui la dimensione lineare caratteristica che compare in nella (9.3) è $L = d$, mentre la temperatura per valutare $A(T)$ è data da $T = (T_1 + T_2)/2$ e, chiaramente, $\Delta T = T_2 - T_1$. Dal punto di vista empirico si ottiene che la conduttanza convettiva unitaria H_c , assegna-

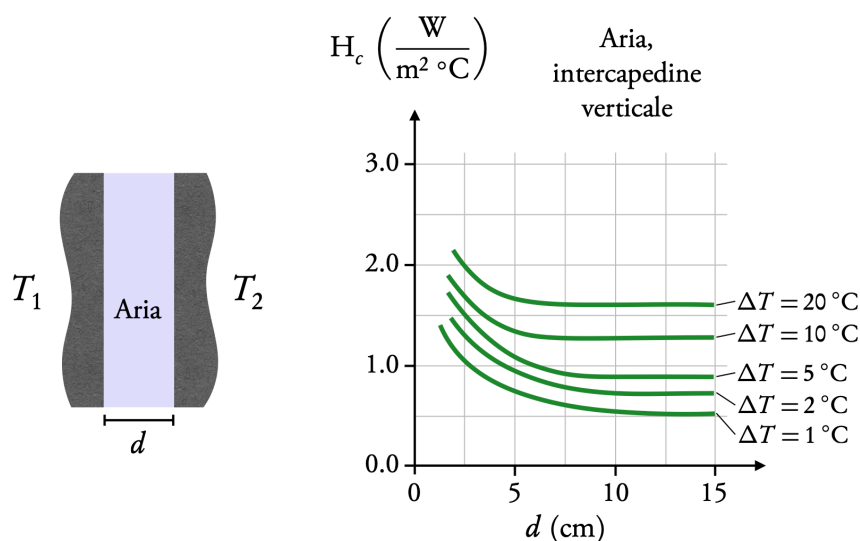


Figura 9.5: Andamento della conduttanza convettiva unitaria dell'aria H_c in funzione della distanza d tra le pareti di un'intercapedine verticale per diversi valori della differenza di temperatura ΔT tra le pareti e per $T_1 > T_2$ (altrimenti non si avrebbe convezione!). Questi valori sono da considerarsi validi per $T = 10\text{ °C} \div 20\text{ °C}$, dove $T = (T_1 + T_2)/2$. Si veda il testo per i dettagli. (Figura adattata da: C. Mencuccini, V. Silvestrini, *Fisica – Meccanica e Termodinamica*, Casa Editrice Ambrosiana, 2016)

$R_a < 2 \times 10^3$	$H_c = \frac{\lambda}{d}$
$2 \times 10^3 < R_a < 2 \times 10^5$	$H_c = 0.12 R_a^{1/4} \frac{\lambda}{d}$
$R_a > 2 \times 10^5$	$H_c = 0.04 R_a^{1/3} \frac{\lambda}{d}$

Tabella 9.2: Approssimazione empirica della conduttanza convettiva unitaria H_c dato l'intervallo di valori di R_a , nel caso di un fluido di conducibilità termica λ in un'intercapedine verticale.

to il valore di R_a , può essere approssimata come indicato nella tabella 9.2. La figura 9.5 mostra l'andamento di H_c nel caso dell'aria in funzione della distanza d per diversi valori di ΔT e per un dato intervallo di temperature medie $T = (T_1 + T_2)/2$.

9.3.3 Intercapedine tra pareti orizzontali

Un secondo caso di interesse è quello in cui l'intercapedine tra due pareti distanti d e alle temperature T_1 e T_2 è orizzontale. Per avere trasmissione di calore per convezione è necessario che $T_1 > T_2$, essendo T_1 la temperatura della parete inferiore (si veda la figura 9.6). Anche in questo caso si assume che le dimensioni lineari delle pareti siano molto maggiori di d . La dimen-

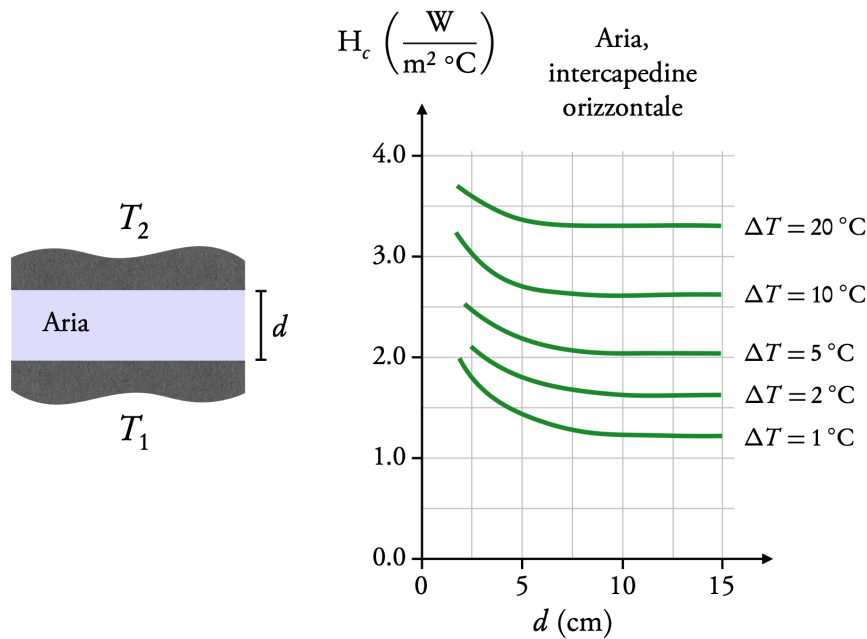


Figura 9.6: Andamento della conduttanza convettiva unitaria dell'aria H_c in funzione della distanza d tra le pareti di un'intercapedine orizzontale per diversi valori della differenza di temperatura ΔT tra le pareti. Questi valori sono da considerarsi validi per $T = 10\text{ °C} \div 20\text{ °C}$, dove $T = (T_2 + T_1)/2$. Si veda il testo per i dettagli. (Figura adattata da: C. Mencuccini, V. Silvestrini, *Fisica - Meccanica e Termodinamica*, Casa Editrice Ambrosiana, 2016)

$R_a < 10^3$	$H_c = \frac{\lambda}{d}$
$10^3 < R_a < 3 \times 10^5$	$H_c = 0.12 R_a^{1/4} \frac{\lambda}{d}$
$R_a > 3 \times 10^5$	$H_c = 0.08 R_a^{1/3} \frac{\lambda}{d}$

Tabella 9.3: Approssimazione empirica della conduttanza convettiva unitaria H_c dato l'intervallo di valori di R_a , nel caso di un fluido di conducibilità termica λ in un'intercapedine orizzontale.

sione lineare caratteristica che compare in nella (9.3) è ancora $L = d$ e la temperatura per valutare $A(T)$ è sempre $T = (T_1 + T_2)/2$ e, chiaramente, $\Delta T = T_1 - T_2$. In maniera analoga a quanto visto per l'intercapedine tra pareti verticali, la tabella 9.3 indica l'andamento empirico della conduttanza convettiva unitaria H_c dato il valore di R_a . La figura 9.6 mostra l'andamento di H_c per l'aria in funzione della distanza d per diversi valori di ΔT e per un dato intervallo di temperature medie $T = (T_1 + T_2)/2$.

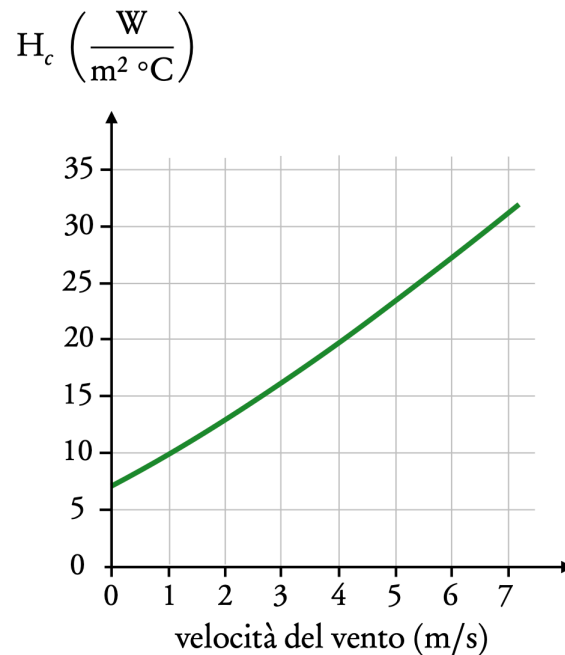


Figura 9.7: Andamento del coefficiente di scambio termico tra una parete verticale e l'aria in movimento (vento) tenendo conto degli effetti convettivi e radiativi. (Figura adattata da: C. Mencuccini, V. Silvestrini, *Fisica – Meccanica e Termodinamica*, Casa Editrice Ambrosiana)

9.3.4 Parete verticale e aria in movimento (vento)

Effetti convettivi e radiativi

Un ultimo scenario di interesse è quello dello scambio di calore tra una parete verticale e l'aria. Ora entrano in gioco sia gli effetti convettivi sia quelli radiativi (che discuteremo in un prossimo paragrafo) e il coefficiente di scambio termico viene a dipendere anche dalla **velocità del vento**. La potenza termica è sempre data dalla (9.4) dove, ora, le temperature si riferiscono a quella della parete e dell'aria, mentre l'andamento empirico del corrispondente coefficiente H_c in funzione della velocità del vento è mostrato in figura 9.7.

9.4 Un esempio per riassumere

In questo esempio consideriamo una stanza separata dall'esterno da una finestra di vetro. La temperatura dell'aria all'interno della stanza è $T_1 = 20 \text{ } ^\circ C$, mentre all'esterno spira un vento alla velocità $v = 3 \text{ ms}^{-1}$ e la temperatura dell'aria è $T_2 = 5 \text{ } ^\circ C$. Vogliamo calcolare la potenza termica dissipata attraverso la finestra che ha una superficie $S = 2 \text{ m}^2$ e spessore $d = 5 \text{ mm}$.

A contribuire alla dissipazione termica non è solo il vetro della finestra. Infatti, lo strato d'aria interno e quello esterno adiacenti al vetro e il vetro stesso formano un unico sistema che può essere visto come tre "lastre" in serie. La conduttanza complessiva H è quindi legata a quelle dei "materiali"

coinvolti dalla relazione:

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{H_c^{(\text{int})}} + \frac{1}{H^{(\text{vet})}} + \frac{1}{H_c^{(\text{est})}},$$

dove $H_c^{(\text{int})}$ e $H_c^{(\text{est})}$ sono i coefficienti di scambio termico (convettivo e radiativo) tra l'aria all'interno e all'esterno della stanza e la lastra di vetro, ricavabili dalla figura 9.7 ponendo $v = 0$ e $v = 3 \text{ m s}^{-1}$, rispettivamente, e $H^{(\text{vet})} = \lambda/d$ indica la conduttanza unitaria del vetro, essendo $\lambda = 0.93 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ la sua conducibilità termica (si veda la tabella 9.1). I valori espliciti delle tre conduttanze sono:

$$\begin{aligned} H_c^{(\text{int})} &= 7.2 \text{ W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}, \\ H^{(\text{vet})} &= 1.9 \times 10^2 \text{ W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}, \\ H_c^{(\text{est})} &= 16 \text{ W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}, \end{aligned}$$

e, quindi:

$$H = 4.8 \text{ W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}.$$

La potenza dissipata (verso l'esterno della stanza) è data da $P = HS(T_1 - T_2)$, da cui otteniamo $P = 145 \text{ W}$.

È interessante osservare come il contributo principale alla conduttanza totale è dovuto all'aria ferma presente nella stanza, essendo il valore di H confrontabile con quello di $H_c^{(\text{int})}$, mentre è relativamente più piccolo rispetto a quelli di $H^{(\text{vet})}$ e $H_c^{(\text{est})}$.

Se, ad esempio, sostituissimo il vetro con una lastra dello stesso spessore ma in plexiglass, che ha una conducibilità termica di $0.19 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e pari a circa un quinto di quella del vetro (si veda la tabella 9.1), si otterrebbe $P = 132 \text{ W}$, che risulta più bassa di solo il 10% circa rispetto alla potenza dissipata in presenza del vetro. Se utilizzassimo, invece, questi due materiali per separare direttamente due sorgenti alle temperature T_1 e T_2 date sopra, allora troveremmo che la potenza termica che attraversa il vetro è $P = 5.6 \text{ kW}$ mentre, in presenza del plexiglass, si avrebbe $P = 1.1 \text{ kW}$, con una riduzione pari a circa l'80%, corrispondente alla differenza tra le rispettive conducibilità termiche.

9.5 Fenomeni transitori: la legge di Newton del raffreddamento

Le osservazioni sperimentali indicano che lo scambio di calore tra corpi non avviene istantaneamente, ma l'equilibrio termico viene raggiunto in un certo tempo caratteristico del sistema in esame. Se un corpo, inizialmente alla temperatura T_{in} , si trova in un ambiente con una temperatura $T_{\text{amb}} < T_{\text{in}}$, la velocità con cui tale corpo si raffredda è proporzionale alla differenza tra la temperatura del corpo e quella dell'ambiente. È questo l'enunciato della **legge di Newton del raffreddamento**.

Se indichiamo con $T = T(\tau)$ la temperatura del corpo all'istante di tempo τ e con H la conduttanza unitaria associata allo scambio di calore, la potenza termica si può scrivere come:

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = HS[T(\tau) - T_{\text{amb}}],$$

dove δQ indica la quantità di calore trasferita all'ambiente nel tempo $d\tau$ e S è la superficie del corpo. Dal momento che il calore ceduto dal corpo è dato da:

$$\delta Q = -mc dT,$$

essendo m la sua massa, c il calore specifico e dT la variazione di temperatura corrispondente, deve valere:

$$-mc \frac{dT}{d\tau} = HS[T - T_{\text{amb}}],$$

da cui segue:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{1}{\tau} (T - T_{\text{amb}}),$$

ovvero:

$$\frac{dT}{T - T_{\text{amb}}} = -\frac{d\tau}{\tau_c}, \quad (9.5)$$

dove abbiamo introdotto il **tempo caratteristico**:

$$\tau_c = \frac{mc}{HS}.$$

Integrando la (9.5) e richiedendo che $T(0) = T_{\text{in}}$ si ottiene:

$$T(\tau) - T_{\text{amb}} = (T_{\text{in}} - T_{\text{amb}}) e^{-\tau/\tau_c},$$

cioè la differenza di temperatura tra corpo e ambiente diminuisce esponenzialmente nel tempo. Questo risultato ci porta a concludere che, in condizioni non stazionarie, la potenza termica di un corpo che scambia calore con l'ambiente varia nel tempo con una legge esponenziale.

9.6 L'irraggiamento

Dal punto di vista microscopico, la temperatura è riconducibile all'agitazione termica delle molecole di un materiale (si veda il capitolo 5). Il loro moto (caotico) vibrazionale e rotazionale e, quindi, anche dei protoni ed elettroni che le costituiscono, genera correnti elettriche variabili nel tempo. Queste, in accordo con le leggi dell'elettrodinamica classica (equazioni di Maxwell), producono della **radiazione elettromagnetica** che permette di trasferire energia termica tra due corpi a temperature differenti: si parla di **irraggiamento termico**. Nel seguito, dopo aver introdotto gli aspetti fondamentali dell'irraggiamento, ne studieremo alcuni semplici casi.

Irraggiamento
termico

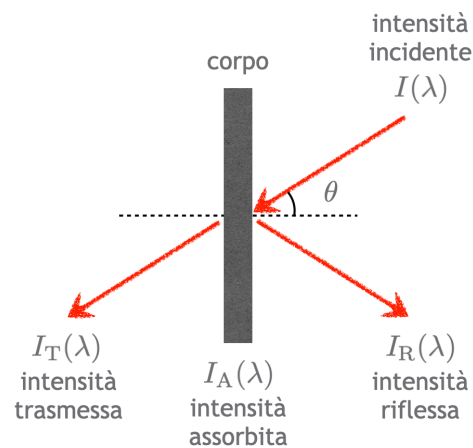


Figura 9.8: Rappresentazione schematica dell'intensità della radiazione $I(\lambda)$ incidente su un corpo e della sua controparte riflessa, $I_R(\lambda)$, trasmessa, $I_T(\lambda)$, o assorbita, $I_A(\lambda)$. In questo caso λ si riferisce alla lunghezza d'onda della radiazione.

9.6.1 Riflettanza, assorbanza e trasmittanza

In generale, quando un fascio di radiazione di una data **lunghezza d'onda** λ e **intensità** corrispondente $I(\lambda)$ colpisce un corpo, parte di questa è **riflessa**, $I_R(\lambda)$, parte è **trasmessa**, $I_T(\lambda)$, , mentre un'ultima parte viene **assorbita**, $I_A(\lambda)$, come illustrato schematicamente in figura 9.8. Per la conservazione dell'energia dovrà chiaramente valere

$$I(\lambda) = I_R(\lambda) + I_T(\lambda) + I_A(\lambda).$$

Indicando con θ l'angolo di incidenza come mostrato in figura e definendo la **riflettanza**:

Riflettanza

$$r(\lambda, \theta) = \frac{I_R(\lambda)}{I(\lambda)},$$

la **trasmittanza**:

Trasmittanza

$$t(\lambda, \theta) = \frac{I_T(\lambda)}{I(\lambda)},$$

e l'**assorbanza**:

Assorbanza

$$a(\lambda, \theta) = \frac{I_A(\lambda)}{I(\lambda)},$$

possiamo quindi scrivere:

$$r(\lambda, \theta) + t(\lambda, \theta) + a(\lambda, \theta) = 1.$$

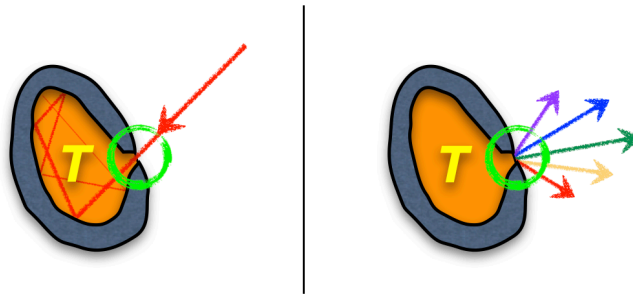


Figura 9.9: Un piccolo foro che connette con l'esterno una cavità in equilibrio termodinamico alla temperatura T si comporta come un corpo nero: (sinistra) tutta la radiazione incidente sul foro, entra nella cavità venendo completamente assorbita dalle sue pareti; (destra) la radiazione che esce dal foro è quella emessa dalla cavità (radiazione di corpo nero).

9.6.2 Il corpo nero

Un corpo che assorbe tutta la *radiazione incidente*, per ogni lunghezza d'onda e per ogni direzione, si chiama **corpo nero**, in formula:

$$a(\lambda, \theta) = 1, \quad \forall \lambda, \forall \theta.$$

Non dipendendo da θ , possiamo anche affermare che la radiazione di un corpo nero è **isotropa**.

Un classico esempio di un sistema che si comporta come un corpo nero è un **piccolo foro** che connette con l'esterno una cavità in equilibrio termodinamico alla temperatura T , come illustrato nella figura 9.9. Dal momento che tutta la radiazione che incide sul foro entra nella cavità e ne viene assorbita, la radiazione emessa dal foro (e da ogni altro genere di corpo nero) è detta **radiazione di corpo nero**.

Il termine "corpo nero" può essere fuorviante, infatti un oggetto di questo tipo, dal punto di vista fisico, può essere *luminoso*! In effetti, il nostro Sole può essere assimilato ad un corpo nero: assorbe tutta la radiazione che incide su di esso e, quella che osserviamo, è *emessa* dal corpo celeste e non semplicemente riflessa, come nel caso, ad esempio, della Luna.

Le osservazioni mostrano che lo **spettro di emissione** di un corpo nero, ovvero la potenza emessa per unità di superficie e di lunghezza d'onda della sua radiazione, dipende solamente dalla temperatura a cui si trova e non dalle caratteristiche geometriche (forma, dimensione,...) o fisiche, come, ad esempio, il materiale di cui è composto. La figura 9.10 mostra lo spettro del corpo nero per tre diversi valori della temperatura T . Questa proprietà è fondamentale per avere una sorgente di "luce ideale", dipendente da un solo parametro, con cui paragonare altre sorgenti luminose, quali le lampade a gas, le lampadine ad incandescenza e i LED, per citarne alcune.

La problematica legata alla ricerca della "luce ideale" portò molti scienziati a studiare lo spettro del corpo nero per descriverne l'andamento in funzione della lunghezza d'onda tramite un modello fisico. Tuttavia, come sap-

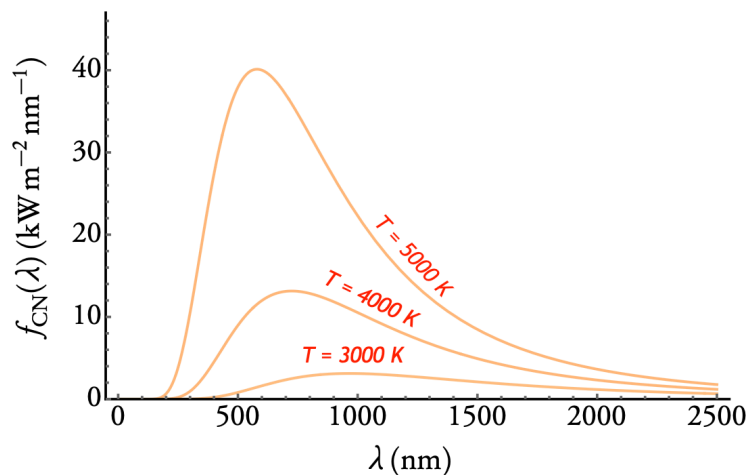


Figura 9.10: Intensità spettrale del corpo nero in funzione della lunghezza d'onda per diverse temperature.

piamo, la termodinamica, insieme alla meccanica e all'elettromagnetismo, non permettono di raggiungere questo risultato. Fu Max Planck che, con «un atto di disperazione», come lui stesso scrisse, risolse la questione dando avvio alla *fisica quantistica*.¹ Planck trovò che, per una data temperatura T , l'intensità spettrale del corpo nero è descritta dalla formula:

Intensità spettrale del corpo nero

$$f_{\text{CN}}(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}, \quad (9.6)$$

dove $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ è la velocità della luce e $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ è la costante di Planck. Si noti che dalla relazione $\nu = c/\lambda$, che lega la frequenza della radiazione ν alla sua lunghezza d'onda, segue che $d\lambda = (c/\nu^2) d\nu$ e, quindi:

Costante di Planck

$$f_{\text{CN}}(\nu) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (9.7)$$

che è nota come **legge di Planck**.

Legge di Planck

La **potenza totale per unità di superficie** irradiata da un corpo nero è data da:

$$\mathcal{F}_{\text{CN}} = \int_0^\infty f_{\text{CN}}(\lambda) d\lambda = \sigma T^4, \quad (9.8)$$

dove $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ è la **costante di Stefan-Boltzmann**. La relazione (9.8) era stata ottenuta prima della formula di Planck (quantistica!) in maniera empirica utilizzando le osservazioni sperimentali e un approccio basato sulla fisica classica ed è tuttora nota come **legge di Stefan-Boltzmann**.

Legge di Stefan-Boltzmann

¹Si veda, a tal riguardo, L. Belloni e S. Olivares, *Planck - La rivoluzione quantistica* (Pelago).

Materiale	Emittanza media	Materiale	Emittanza media
Carta bianca	0.90	Legno	0.90
Vetro	0.90	Marmo	0.95
Ferro lucidato	0.06	Intonaco	0.92
Ferro ossidato	0.63	Ghiaccio	0.97
Alluminio lucidato	0.05	Acqua	0.96
Alluminio ossidato	0.20	Ossido di stagno (trasparente)	0.20

Tabella 9.4: Emittanza spettrale media a 300 K di alcuni materiali.

Per il Sole, che ha una temperatura superficiale di circa 5800 K, si ottiene $\mathcal{F}_{\text{CN}} = 73.5 \text{ MW m}^{-2}$ che, dopo aver attraversato l'atmosfera a ciel sereno, si riduce a circa $\mathcal{F}_{\text{CN}} = 1 \text{ kW m}^{-2}$.

Dalla figura 9.10 si nota che al diminuire della temperatura non solo l'area sottesa dalle curve, data dalla (9.8), diminuisce, ma il **picco dello spettro** si sposta verso lunghezze d'onda maggiori. Dalla (9.6) è facile trovare la relazione che lega la lunghezza d'onda λ_{max} per cui si ha il massimo di emissione e la temperatura T , che si scrive:

$$\lambda_{\text{max}} T = b,$$

essendo $b = 2897.8 \mu\text{m K}$ la cosiddetta **costante di Wien**. Anche quest'ultima relazione era nota dalle osservazioni empiriche ed è chiamata **legge di Wien** o **legge dello spostamento di Wien**.

Ritorniamo a trattare il corpo nero dal punto di vista termodinamico nel capitolo 19.

9.6.3 L'emittanza e gli scambi radiativi

Abbiamo accennato nel paragrafo precedente che il corpo nero è utilizzato per caratterizzare l'emissione di un corpo qualunque in equilibrio termodinamico. Per questo fine si definisce l'**emittanza spettrale** come il rapporto tra lo spettro di emissione $f(\lambda)$ della sorgente da caratterizzare e quello di un corpo nero, in formula:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{f(\lambda)}{f_{\text{CN}}(\lambda)}. \quad (9.9)$$

Chiaramente $\varepsilon(\lambda) = 1$ per un corpo nero mentre per tutti gli altri materiali è compresa tra 0 e 1, essendo l'assorbanza $a(\lambda, \theta) < 1$. Nella tabella 9.4 abbiamo riportato l'emittanza spettrale media di alcuni materiali alla temperatura di 300 K.

In presenza di sistemi in equilibrio termodinamico, è facile dimostrare che deve essere:

$$\varepsilon(\lambda) = a(\lambda),$$

nota come **legge di Kirchhoff**.

Legge di Kirchhoff

Se così non fosse dovrebbe essere, ad esempio, $\varepsilon(\lambda) > a(\lambda)$. Allora il corpo, assunto in equilibrio termodinamico, emetterebbe più energia di quanta ne assorbirebbe, con conseguente raffreddamento. Ma questo non è possibile, in quanto siamo all'equilibrio termico! Un ragionamento analogo vale nel caso in cui $\varepsilon(\lambda) < a(\lambda)$. Concludiamo che all'equilibrio termodinamico l'emittanza spettrale e l'assorbanza di un corpo sono uguali.

Quando l'emittanza spettrale non dipende dalla lunghezza d'onda, cioè $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon$, con ε costante, si parla di **corpo grigio**. Dalla (9.9) segue che lo spettro di un corpo grigio è quindi uguale a quello di un corpo nero alla stessa temperatura ma riscaldato da fattore costante, ovvero:

Corpo grigio

$$f(\lambda) = \varepsilon f_{\text{CN}}(\lambda).$$

In questo caso particolare la trattazione degli scambi termici diventa relativamente semplice, come vedremo negli scenari che stiamo per considerare.

9.6.4 Scambio per irraggiamento tra due superfici piane

In questo primo scenario consideriamo lo scambio termico per irraggiamento tra due superfici piane di area S e distanti d con temperatura $T_1 > T_2$ ed emittanze ε_1 e ε_2 , rispettivamente. Se le dimensioni lineari delle superfici sono molto maggiori della distanza tra di esse, il flusso della potenza termica (l'energia per unità di tempo e superficie) che viene scambiato per irraggiamento è dato da:

$$\mathcal{F} = \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)}, \quad (9.10)$$

dove σ è la costante di Stefan-Boltzmann. Se la differenza tra le temperature $\Delta T = T_1 - T_2$ è in valore assoluto molto più piccola della temperatura media $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ (le temperature devono essere espresse secondo la scala assoluta!), possiamo utilizzare l'espansione seguente:

$$T_1^4 - T_2^4 = 4\bar{T}^3 \Delta T + \bar{T} (\Delta T)^3 \approx 4\bar{T}^3 \Delta T, \quad (9.11)$$

che, inserita nella (9.10), ci dà l'ormai ben nota relazione:

$$\mathcal{F} \approx H_r (T_1 - T_2), \quad (\Delta T \ll \bar{T}) \quad (9.12)$$

dove:

$$H_r = \frac{4\sigma \bar{T}^3}{\left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)}, \quad (9.13)$$

che dipende anche dalla temperatura media.

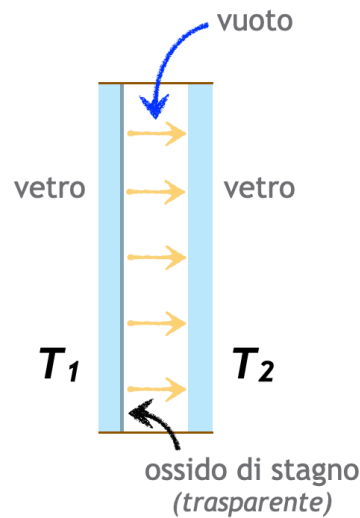


Figura 9.11: Doppio vetro in presenza di un sottile strato di ossido di stagno. Si veda il testo per i dettagli.

Doppio vetro Per vedere all'opera le relazioni che abbiamo scritto sopra, calcoliamo la potenza per unità di superficie scambiata tra le due lastre di vetro di una finestra a doppio vetro con il vuoto nell'intercapedine. In genere le dimensioni lineari delle superfici di vetro sono dell'ordine del metro, mentre la distanza è di un centimetro o meno e, quindi, rientriamo nel caso trattato in questo paragrafo. Come dati assumiamo $T_1 = 293 \text{ K}$ ($\approx 20^\circ\text{C}$) e $T_2 = 283 \text{ K}$ ($\approx 10^\circ\text{C}$) ed emittanza $\varepsilon = 0.90$ (si veda la tabella 9.4). Applicando direttamente la (9.10) otteniamo:

$$\mathcal{F} = 44.6 \text{ W m}^{-2}.$$

In questo esempio $\Delta T = 10 \text{ K}$ mentre $\bar{T} = 288 \text{ K}$, che soddisfano $\Delta T \ll \bar{T}$ (si noti che i valori devono essere espressi secondo la scala assoluta delle temperature). Utilizzando la (9.12) con $H_r = 4.46 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$, dato dalla (9.13), ricaviamo lo stesso valore $\mathcal{F} = 44.6 \text{ W m}^{-2}$.

Doppio vetro con ossido di stagno Supponiamo di stendere un sottile strato di ossido di stagno su una delle due facce delle lastre di vetro come rappresentato in figura 9.11. L'ossido di stagno è trasparente alla luce visibile, ma ha un'emittanza $\varepsilon_{os} = 0.20$, che corrisponde a circa il 22% di quella del vetro. Per il nuovo calcolo possiamo usare direttamente la formula approssimata, che abbiamo mostrato essere una buona approssimazione per questo caso specifico. Ora la (9.13) ci dà $H_r = 1.06 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, che ci porta alla seguente potenza per unità di superficie scambiata tra le lastre:

$$\mathcal{F} = 10.6 \text{ W m}^{-2},$$

che è circa un quarto rispetto a quello ottenuta senza ossido di stagno.

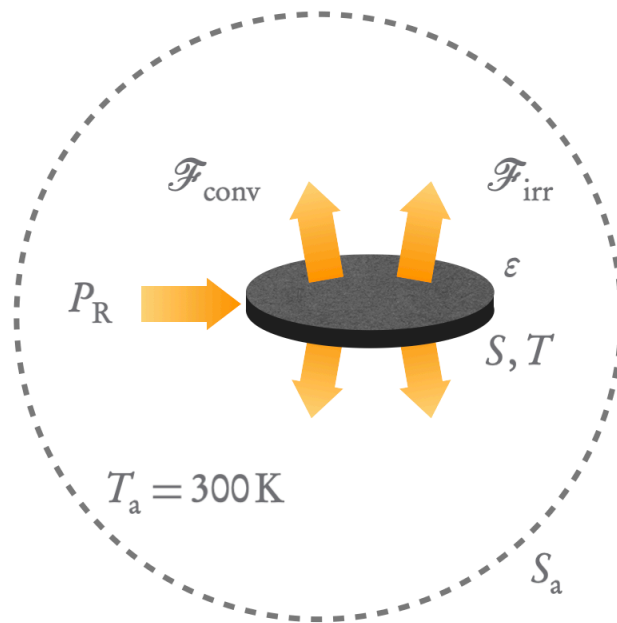


Figura 9.12: Una piastra di metallo riscaldata raggiunge una temperatura T di equilibrio a causa della dissipazione di calore per convezione e irraggiamento. Entrambe le facce della piastra contribuiscono al processo.

9.6.5 Irraggiamento di un corpo in una cavità

Un altro scenario di interesse è quello di un piccolo corpo alla temperatura T_1 di emittanza ϵ di superficie S immerso in una grande cavità alla temperatura T_2 con superficie S_{cav} (ad esempio, un essere umano in una stanza). Nel limite $S \ll S_{\text{cav}}$, la potenza scambiata dal piccolo corpo si ricava come: Piccolo corpo immerso in una grande cavità

$$P = S\epsilon\sigma(T_1^4 - T_2^4),$$

che, utilizzando ancora l'approssimazione (9.11), si riscrive:

$$P \approx H_r S(T_1 - T_2),$$

con

$$H_r = 4\epsilon\sigma\bar{T}^3.$$

9.7 Un esempio conclusivo

In questo esempio, con cui concludiamo il capitolo sul trasferimento di calore, considereremo il trasferimento di calore dovuto sia alla convezione sia all'irraggiamento (figura 9.12). Abbiamo una piastra cilindrica di metallo dal diametro di 20 cm e spessore trascurabile che viene riscaldata elettricamente con una potenza $P_R = 150 \text{ W}$. In regime stazionario il coefficiente di scambio termico per convezione si può considerare costante e pari a

$H_{\text{conv}} = 10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. L'ambiente si trova alla temperatura $T_a = 300 \text{ K}$ e il metallo, all'equilibrio termico, ha un'emissività media $\varepsilon = 0.8$. Ci proponiamo di calcolare la temperatura T di equilibrio della piastra, che supponiamo essere uniforme. Nella figura 9.12 abbiamo rappresentato schematicamente il nostro problema.

Innanzitutto osserviamo che la dissipazione del calore avviene sia per convezione ($\mathcal{F}_{\text{conv}}$) sia per irraggiamento (\mathcal{F}_{irr}) e coinvolge entrambe le facce della piastra. In condizioni di equilibrio, la potenza utilizzata per riscaldare la piastra viene completamente ceduta all'ambiente circostante, quindi possiamo scrivere:

$$P_R = S(\mathcal{F}_{\text{irr}} + \mathcal{F}_{\text{conv}}), \quad (9.14)$$

dove $S = 2\pi(d/2)^2$ è la superficie *totale* della piastra. Assumendo S molto più piccola della superficie S_a dell'ambiente, abbiamo:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{irr}} &= \varepsilon \sigma (T^4 - T_a^4), \\ \mathcal{F}_{\text{conv}} &= H_{\text{conv}} (T - T_a). \end{aligned}$$

La (9.14) può essere risolta numericamente ottenendo $T = 426 \text{ K}$ per la temperatura di equilibrio.

Il secondo principio

IL PRIMO PRINCIPIO, discusso nel capitolo 7, trae la sua origine dall'impossibilità di costruire una macchina che crea energia dal nulla (moto perpetuo di prima specie). Non per questo, però, impone dei limiti sulla possibilità di trasformare l'energia da una forma a un'altra. L'esperienza però insegna che mentre è possibile trasformare tutto il lavoro in calore, ci sono delle limitazioni ben precise sulla possibilità di trasformare il calore in lavoro. Il secondo principio si fonda sull'impossibilità di costruire una macchina che trasforma tutto il calore assorbito in lavoro, che corrisponderebbe al moto perpetuo di seconda specie. Nel nostro percorso abbiamo visto che il principio zero introduce il concetto di *temperatura* e il primo principio quello di *energia*. Il secondo principio implica l'esistenza di un altro parametro termodinamico: l'*entropia*. Fu Max Planck ad innalzare l'entropia da un oscuro concetto utile per eseguire i calcoli ad uno strumento fondamentale per comprendere la Natura. Il secondo principio è stato scoperto studiando le macchine termiche, ma, nel capitolo 17, vedremo che può essere riformulato in termini astratti e applicabile ad ogni sistema.

10.1 La trasformazione di calore in lavoro

La trasformazione del calore in lavoro è un problema complesso e delicato. Il primo principio nega la possibilità di trasformare *completamente* una data quantità di calore in lavoro *senza produrre modificazioni* sul sistema in esame. Chiaramente esistono situazioni in cui *tutto* il calore fornito viene convertito in lavoro, ma questo richiede una modificazione del sistema in esame. Ad esempio, in una trasformazione *isoterma* di un gas ideale $\Delta U = 0$ e, quindi,

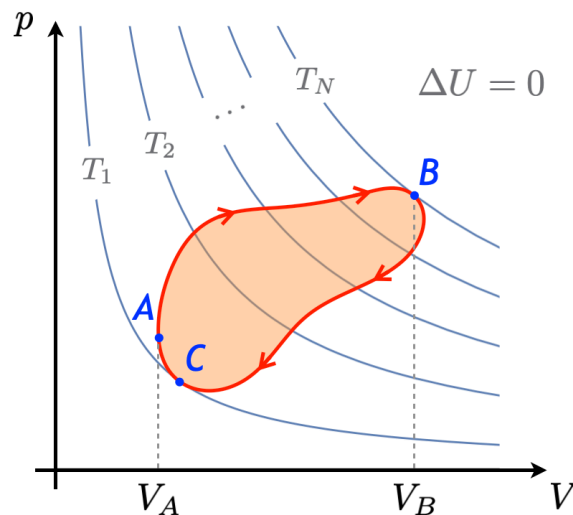


Figura 10.1: Trasformazione ciclica di un gas. Si veda il testo per i dettagli.

per il primo principio $L = Q$. Tuttavia, questa trasformazione provoca una modificazione nella pressione e nel volume del gas.

Nella figura 10.1 è rappresentata una trasformazione ciclica di un gas ideale, dove, ad ogni ciclo, il sistema ritorna sempre nelle condizioni iniziali, per cui $\Delta U = 0$. Nella figura abbiamo rappresentato anche diverse isoterme con le corrispondenti temperature

$$T_1 < T_2 < \dots < T_N.$$

In particolare, il ciclo considerato parte dallo stato A , raggiunge la temperatura più alta in B e quella più bassa in C .

Durante la trasformazione $A \rightarrow B$ il gas compie lavoro, $L_{AB} > 0$, e aumenta la sua temperatura, quindi assorbe un calore $Q_{AB} > 0$. Per andare dallo stato B a C il sistema deve diminuire la sua temperatura, ma subisce anche del lavoro, $L_{BC} < 0$: il gas cede un calore $Q_{BC} < 0$. Nell'ultimo tratto $C \rightarrow A$ il lavoro è ancora negativo, $L_{CA} < 0$, la temperatura però aumenta, $\Delta U_{CA} > 0$. In quest'ultimo caso non possiamo dire nulla sul segno del calore, che, per il primo principio, è $Q_{CA} = L_{CA} + \Delta U_{CA}$. Ciò nonostante, applicando il primo principio a tutto il ciclo otteniamo:

$$L = Q_{\text{abs}} - |Q_{\text{ced}}| > 0 \quad (10.1)$$

dove $Q_{\text{abs}} > 0$ è il calore assorbito dal gas e $Q_{\text{ced}} < 0$ quello ceduto. Trattandosi di un ciclo termico deve essere $L > 0$. Dalla (10.1) segue che:

$$L < Q_{\text{abs}},$$

ovvero, l'energia assorbita sotto forma di calore non è convertita completamente in lavoro.

Trasformazione di calore in lavoro Quanto mostrato sopra ha un carattere generale: se si richiede che non avvenga alcun'altra modificazione al sistema, non è possibile trasformare tutto il calore assorbito in lavoro.

10.2 Gli scambi di calore

Mentre il legame tra il lavoro compiuto e il calore assorbito può apparire una questione “tecnica”, sotto gli occhi abbiamo un esempio, per così dire, più legato ai nostri sensi. Gli scambi di calore non avvengono in modo simmetrico, ma sempre dal corpo a *temperatura maggiore* a quello a *temperatura minore*. È altresì interessante osservare che nell’enunciato del primo principio il concetto di temperatura non appare. Infatti, se consideriamo l’esempio di conduzione di calore della sbarretta tra due sorgenti di calore rappresentato nella figura 9.2 del capitolo precedente, e lo assumiamo isolato dall’ambiente esterno, dal primo principio segue semplicemente che $L_{\text{tot}} = 0$ e $Q_{\text{tot}} = 0$ che implica $\Delta U_{\text{tot}} = 0$, ma non viene data alcuna indicazione sul verso del trasferimento del calore. Tuttavia, l’esperienza ci insegna che se il calore fluisce *spontaneamente* da un corpo ad un altro, non è possibile che fluisca *spontaneamente* in senso opposto, il che, considerando solo il primo principio, sarebbe lecito!

Scambi di calore

Possiamo riassumere quando osservato fino ad ora scrivendo che non tutte le trasformazioni che soddisfano il primo principio possono effettivamente avvenire. Procedendo nel nostro cammino, vedremo che il secondo principio fornisce la base per comprendere il motivo per cui possano verificarsi solo certi tipi di cambiamenti.

10.3 Il ciclo di Carnot

Il problema della trasformazione del calore in lavoro era particolarmente sentito all’inizio Ottocento, quando, in piena rivoluzione industriale, era di estrema importanza comprendere limiti fisici del rendimento (o efficienza) delle macchine a vapore. L’idea comune era quella che cambiando il fluido di lavoro (aria, vapore, ...) se ne potesse aumentare il **rendimento**, cioè il lavoro ottenuto a parità di energia fornita.

In quel periodo si pensava che il calore fosse un *fluido imponderabile*, il **calorico**, in grado di compiere lavoro passando da un corpo ad un altro.¹ **Sadi Carnot** partì da questa idea sbagliata, ma ottenne un risultato corretto e decisamente sorprendente. Carnot, partendo da un sistema che scambiava calore con due sole sorgenti, dimostrò che *il rendimento (o efficienza) di una macchina termica non dipende dal fluido utilizzato, ma solo dalla temperatura della sorgente calda e quella del serbatoio freddo!*

Calorico

Rendimento

Il sistema studiato da Carnot considera un gas ideale, senza attriti, e soggetto a trasformazioni quasi-statiche reversibili. Nel seguito vedremo che questo ci porterà ad ottenere un limite superiore per le prestazioni di qualunque motore reale.

¹Si veda S. Carnot, *Reflections on the Motive Power of Fire: And Other Papers on the Second Law of Thermodynamics* (Dover).

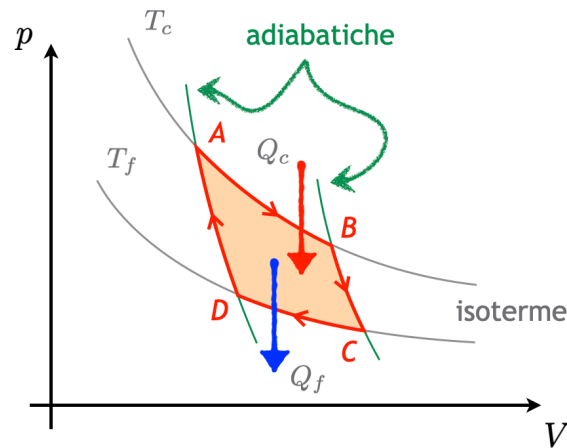


Figura 10.2: Ciclo di Carnot di un gas ideale nel piano di Clapeyron.

Rendimento di una macchina termica Il **rendimento di una macchina termica** è definito come il rapporto tra il lavoro compiuto L e il calore assorbito richiesto per compierlo, in formula:

$$\eta = \frac{L}{Q_{\text{abs}}}. \quad (10.2)$$

Ciclo di Carnot Nella figura 10.2 è rappresentato il ciclo compiuto dal gas ideale nel caso del motore di Carnot, detto anche **ciclo di Carnot**.² Il ciclo si basa su **due isoterme** alle temperature calda (T_c) e fredda (T_f) e **due adiabatiche** e il gas ideale segue le trasformazioni seguenti (figura 10.2):

- espansione isoterma $A \rightarrow B$: $L_{AB} > 0$, $\Delta U_{AB} = 0$, $Q_{AB} > 0$;
- espansione adiabatica $B \rightarrow C$: $L_{BC} > 0$, $\Delta U_{BC} < 0$, $Q_{BC} = 0$;
- compressione isoterma $C \rightarrow D$: $L_{CD} < 0$, $\Delta U_{CD} = 0$, $Q_{CD} < 0$;
- compressione adiabatica $D \rightarrow A$: $L_{DA} < 0$, $\Delta U_{DA} > 0$, $Q_{DA} = 0$.

Trattandosi di un ciclo, complessivamente $\Delta U = 0$, mentre il lavoro sarà dato da:

$$\begin{aligned} L &= Q_{AB} + Q_{CD}, \\ &= Q_c - |Q_f| > 0 \end{aligned}$$

dove $Q_c = Q_{AB} > 0$ è il calore *assorbito* dalla sorgente calda a T_c , mentre $Q_f = Q_{CD} < 0$ è quello *ceduto* alla sorgente fredda a T_f .

Scrivendo il lavoro in funzione delle quantità di calore, il rendimento diventa:

$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c}. \quad (10.3)$$

²In realtà è stato Clapeyron a rappresentare nell'omonimo piano il ciclo compiuto dalla macchina di Carnot.

Applicando quanto appreso fino ad ora, possiamo calcolare i calori richiesti. Abbiamo:

$$Q_c = L_{AB} = \int_A^B p dV = nRT_c \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A},$$

e

$$Q_f = L_{CD} = \int_C^D p dV = nRT_f \int_C^D \frac{dV}{V} = nRT_f \ln \frac{V_D}{V_C},$$

da cui segue che:

$$\frac{|Q_f|}{Q_c} = \frac{T_f \ln(V_C/V_D)}{T_c \ln(V_B/V_A)}.$$

Ma gli stati B e C appartengono alla stessa adiabatica, così come gli stati D e A (si veda la figura 10.2). Quindi, grazie all'equazione di Poisson (8.15), possiamo scrivere:

$$V_A T_c^{1/(\gamma-1)} = V_D T_f^{1/(\gamma-1)} \quad \text{e} \quad V_B T_c^{1/(\gamma-1)} = V_C T_f^{1/(\gamma-1)}$$

ottenendo l'uguaglianza:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}.$$

Come conseguenza, per un ciclo di Carnot vale l'uguaglianza:

$$\frac{|Q_f|}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c}. \tag{10.4}$$

Sostituendo la (10.4) nella (10.3), si ha (le temperature sono chiaramente espresse nella scala assoluta): Rendimento del ciclo di Carnot

$$\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}, \tag{10.5}$$

che dipende solo dalle temperature delle isoterme e non dai particolari stati raggiunti dal gas durante il ciclo. Si noti che essendo $T_f < T_c$ allora avremo $0 \leq \eta_C < 1$.

La (10.5) costituisce la tesi del:

(PRIMO) TEOREMA DI CARNOT

Il rapporto tra le quantità di calore scambiate in un ciclo di Carnot è indipendente dal ciclo considerato e dalle proprietà del fluido che descrive il ciclo.

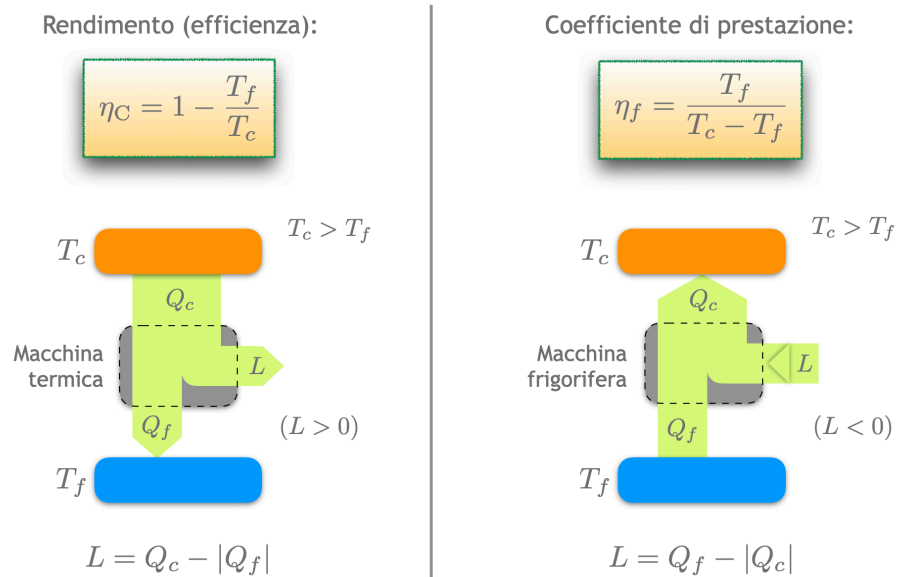


Figura 10.3: Rappresentazione schematica di una macchina di Carnot termica (sinistra) e frigorifera (destra). Sono indicati il rispettivo rendimento e coefficiente di prestazione e le varie quantità termodinamiche.

Dal momento che il ciclo di Carnot si basa su trasformazioni reversibili, possiamo invertirlo. In questo modo si ottiene un **ciclo frigorifero**: il gas, richiedendo un lavoro $L < 0$, assorbe calore dalla sorgente fredda e lo trasferisce a quella calda. In presenza di un ciclo frigorifero, si definisce il **coefficiente di prestazione** della macchina frigorifera:

$$\eta_f = \frac{Q_f}{|L|},$$

ovvero il rapporto tra il calore sottratto alla sorgente fredda $Q_f > 0$ (e, quindi, assorbito dal gas) e il modulo del lavoro richiesto. Ragionando in modo del tutto analogo a quanto fatto per il ciclo termico di Carnot, si ottiene:

$$\eta_f = \frac{T_f}{T_c - T_f},$$

che, come ci si poteva aspettare, dipende solo dalle temperature delle sorgenti. Per il coefficiente di prestazione vale $\eta_f \geq 0$.

La figura 10.3 riassume in modo schematico gli scambi di calore e il lavoro nel caso della macchina di Carnot nella versione termica e frigorifera.

10.3.1 La pompa di calore

Lord Kelvin introdusse una variante della macchina frigorifera in cui il ruolo principale è giocato dal calore fornito alla sorgente calda $Q_c < 0$ e sottratto, in parte, a quella fredda: la **pompa di calore**. In pratica, la pompa di calore

assorbe calore da una sorgente fredda per fornirlo ad una calda e, a tal fine, richiede dell'energia (lavoro) per funzionare. In questo caso il coefficiente di prestazione si scrive:

$$\eta_{\text{pc}} = \frac{|Q_c|}{|L|},$$

che, per un ciclo di Carnot frigorifero, diventa:

$$\eta_{\text{pc}} = \frac{T_c}{T_c - T_f} > 1.$$

È importante osservare che il lavoro richiesto dalla pompa di calore corrisponde a $L = Q_f - |Q_c| < 0$, dove $Q_f > 0$ è il calore sottratto alla sorgente fredda (assorbito dalla macchina), mentre $Q_c < 0$ è quello ceduto alla sorgente calda (ceduto dalla macchina).

Per comprendere meglio il vantaggio offerto da una pompa di calore rispetto, ad esempio, ad un riscaldamento elettrico, supponiamo di voler fornire una quantità di calore $|Q_c|$ ad una stanza che ha una temperatura T_c maggiore della temperatura T_f dell'ambiente esterno. Utilizzando una pompa di calore che opera con un ciclo di Carnot, il modulo del lavoro richiesto è dato da:

$$|L| = \frac{|Q_c|}{\eta_{\text{pc}}},$$

che, essendo $\eta_{\text{pc}} > 1$, implica che il lavoro richiesto è sempre minore rispetto al calore che vogliamo fornire alla stanza, $|L| < |Q_c|$. Questo risultato, che può sembrare violare la conservazione dell'energia, in realtà è pienamente giustificato. Infatti, il calore *totale* fornito dalla pompa di calore alla stanza segue dal primo principio ed è dato da $|Q_c| = |L| + Q_f$. Per essere più chiari, poniamo $T_c = 21^\circ\text{C}$ (294.15 K) e $T_f = 0^\circ\text{C}$ (273.15 K), che ci dà $\eta_{\text{pc}} = 14$. In questo caso per fornire un calore pari a $|Q_c| = 70\text{J}$, la nostra pompa di calore di Carnot richiede solo un'energia $|L| = 5\text{J}$, perché i rimanenti 65 J sono sottratti all'ambiente. Un sistema elettrico che converte *tutta* l'energia assorbita in calore, richiederebbe tutti i 70 J!

10.4 Gli enunciati del secondo principio

Il risultato ottenuto da Carnot all'inizio dell'Ottocento e riassunto dalla formula (10.5) non venne recepito dagli ingegneri del suo periodo. Infatti, allora si credeva di poter migliorare il rendimento di una macchina termica con altri tipi di accorgimenti di carattere tecnico. Carnot, invece, affermava che esisteva comunque un rendimento massimo oltre il quale una qualsiasi macchina termica operante tra due temperature non poteva spingersi. Per di più, questo limite dipendeva solo dalle due temperature di lavoro. Nella seconda metà dell'Ottocento il problema della trasformazione del calore in lavoro venne studiato da una nuova prospettiva.

Lord Kelvin Lord Kelvin mise in luce per primo la struttura delle macchine termiche e, in particolare, il ruolo cruciale della *sorgente³ a bassa temperatura*. È, infatti, facile pensare alla *sorgente calda* di una macchina termica: il forno di una macchina a vapore o, per essere più “moderni”, il calore sprigionato dalla combustione del carburante in un motore. Passa facilmente in secondo piano la sorgente fredda, che, nei casi menzionati, è l’ambiente esterno!

Possiamo così enunciare il:

SECONDO PRINCIPIO (Kelvin–Planck)

È *impossibile* realizzare una trasformazione il cui *unico risultato* sia quello di assorbire calore da una sola sorgente e di trasformarlo *integralmente* in lavoro.

In modo equivalente possiamo scrivere che “è impossibile realizzare una macchina termica che, *funzionando ciclicamente*, possa trasformare completamente in lavoro il calore assorbito da una sorgente a temperatura uniforme”.

Questo enunciato del secondo principio mette in risalto che parte dell’energia fornita dalla sorgente calda *deve* essere ceduta ad una sorgente fredda sotto forma di calore. Se osserverete attentamente i motori termici reali, vi accorgete sempre della presenza della sorgente fredda. Pensando ad una macchina termica che lavora ciclicamente, ad esempio compiendo un ciclo di Carnot, l’enunciato risulta chiarissimo: lavorando tra due sorgenti termiche, la macchina deve *necessariamente* assorbire calore dall’una e cederne parte all’altra.

Clausius Rudolf Clausius basò invece le sue ricerche teoriche sul flusso di calore tra corpi a temperature diverse e, dopo aver considerato i risultati di un grandissimo numero di osservazioni sperimentali, concluse che:

SECONDO PRINCIPIO (Clausius)

È *impossibile* realizzare una trasformazione il cui *unico risultato* sia un passaggio di calore da un corpo a una data temperatura a un altro a temperatura più alta.

In altre parole: è impossibile il passaggio spontaneo⁴ di calore da un corpo freddo ad uno caldo per differenza *finita* di temperatura.

³Ricordiamo che, dal punto di vista termodinamico, una *sorgente di calore* è un corpo che si trovi ad una temperatura uniforme T e che sia in grado di scambiare calore ma non lavoro con i corpi che lo circondano.

⁴Come abbiamo visto nel capitolo 6, una trasformazione *spontanea* è una trasformazione di un sistema isolato da uno stato di non equilibrio a uno di equilibrio senza scambio di lavoro.

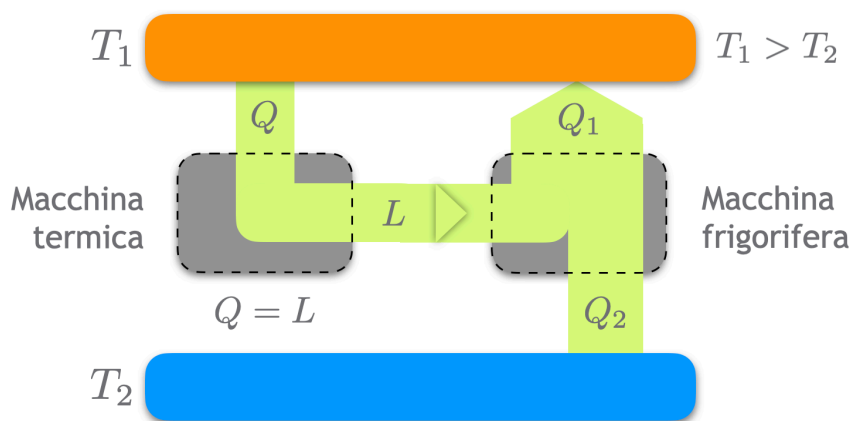


Figura 10.4: Ammettere l'esistenza di una macchina termica che viola l'enunciato di Kelvin-Planck permette di realizzare una macchina frigorifera che viola anche l'enunciato di Clausius.

Sia l'enunciato del secondo principio di Kelvin-Planck sia quello di Clausius sono frutto e sintesi di numerose osservazioni sperimentali e, perciò, si tratta a tutti gli effetti di **leggi della Natura**. In effetti, il secondo principio si propone proprio di formalizzare leggi naturali per cui certi fenomeni, possibili secondo il primo principio, non avvengono in realtà.

10.4.1 Equivalenza degli enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius

I due enunciati del secondo principio, per quanto possano apparire differenti, sono equivalenti dal punto di vista logico: la negazione dell'uno porta alla negazione dell'altro.

Nella figura 10.4 abbiamo affiancato una macchina termica che viola l'enunciato del secondo principio di Kelvin-Planck, convertendo in lavoro tutto il calore assorbito da una sorgente a temperatura T_1 , ovvero $L = Q > 0$. Il lavoro è utilizzato per alimentare una macchina frigorifera che assorbe il calore $Q_2 > 0$ da una sorgente a $T_2 < T_1$ e cede $Q_1 < 0$ alla sorgente T_1 . Dal primo principio applicato alla macchina frigorifera abbiamo:

$$-L = Q_2 - |Q_1| \quad \Rightarrow \quad Q_2 = |Q_1| - Q > 0.$$

Abbiamo così realizzato una macchina che trasferisce calore da una sorgente fredda ad una calda senza che venga richiesto lavoro, ovvero spontaneamente, violando l'enunciato di Clausius.

Come rappresentato in figura 10.5, supponiamo di avere a disposizione una macchina termica che assorbe il calore $Q_1 > 0$ dalla sorgente T_1 e, dopo aver prodotto un lavoro $L > 0$, cede il calore $Q_2 < 0$ alla sorgente a temperatura $T_2 < T_1$. In accordo con il primo principio $L = Q_1 - |Q_2|$. Ora, per assurdo, assumiamo che esista una macchina frigorifera che, senza richiedere lavoro (cioè spontaneamente), trasferisca il calore $-Q_2 > 0$ dalla sorgente

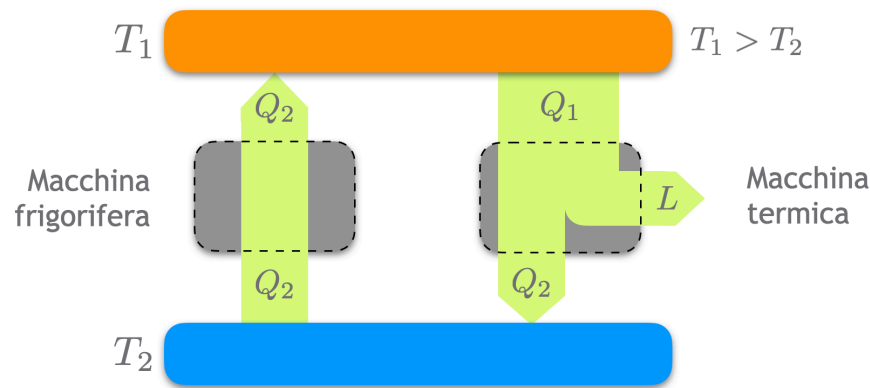


Figura 10.5: Ammettere l'esistenza di una macchina frigorifera che viola l'enunciato di Clausius permette di realizzare una macchina termica che viola anche l'enunciato di Kelvin-Planck.

T_1 alla sorgente T_2 . Dal momento che la sorgente T_2 assorbe e cede la stessa quantità di calore e, per via del lavoro, $Q_1 > |Q_2|$, abbiamo creato una macchina che complessivamente assorbe un calore $Q = Q_1 - |Q_2| > 0$ da T_1 e lo converte completamente in lavoro $L > 0$, il che viola l'enunciato di Kelvin-Planck.

10.5 Irreversibilità e secondo principio

Una trasformazione termodinamica è reversibile quando attraversa stati di equilibrio termodinamico e, a trasformazione ultimata, è possibile riportare il sistema nello stato iniziale **senza introdurre modificazioni nell'ambiente esterno**. In realtà, la maggior parte delle trasformazioni che accadono attorno a noi sono spontanee e si passa da uno stato di non equilibrio ad uno di equilibrio. In questi casi, riportando il sistema nello stato iniziale rimane una traccia o modificazione nell'ambiente esterno. Come esempi paradigmatici, consideriamo nuovamente l'**espansione libera** di un gas ideale e il **trasferimento di calore** tra due corpi a temperature differenti.

Espansione libera Nel paragrafo 8.2.1 avevamo osservato come l'espansione libera di un gas ideale sia isoterma, adiabatica e *irreversibile* (non si passa da stati di equilibrio). Per ripristinare le condizioni iniziali occorre realizzare una compressione isoterma per riportare tutto il gas nello scomparto iniziale. Tuttavia, questa compressione richiede un lavoro che genera calore scambiato con l'ambiente (l'acqua), essendo, per il primo principio $L + Q = 0$. Perché l'ambiente ritorni nelle condizioni iniziali occorrerebbe che tutto il calore prodotto dall'isoterma sia in qualche modo convertito completamente in lavoro, che è proibito dall'enunciato di Kelvin-Planck.

Trasferimento di calore tra due corpi Quando si mettono a contatto due corpi a temperature differenti e isolati dall'ambiente circostante, il sistema complessivo raggiunge una temperatura di equilibrio intermedia dovuta al passaggio di calore dal corpo più caldo

a quello più freddo. Il processo è irreversibile, infatti non si passa da stati di equilibrio. Per riportare il sistema nelle condizioni iniziali dovremmo prelevare del calore dal corpo che si è scaldato producendo del lavoro che poi andrebbe trasferito completamente sotto forma di calore al corpo che si è raffreddato. Ma questo va ancora contro l'enunciato di Kelvin–Planck.

Tutti i processi in cui si ha una *trasformazione spontanea di lavoro in calore* sono irreversibili. Infatti il secondo principio nega la possibilità di trasformare il calore in lavoro senza apportare altre modifiche all'ambiente! La reversibilità richiede che una trasformazione sia quasi-statica e senza attriti. Per l'enunciato di Kelvin–Planck, la trasformazione di lavoro in calore, che è dovuta agli attriti, è quindi irreversibile.

Per concludere questo capitolo non trovo parole migliori di quelle di Planck, che scrive: «*Il secondo principio della termodinamica dà un criterio necessario e di vasta portata per dire se un processo naturale sia reversibile o irreversibile.*»⁵ Approfondiremo ulteriormente il significato di queste parole nel prossimo capitolo.

10.6 La scala termodinamica assoluta

Quando abbiamo iniziato il nostro viaggio, nel capitolo 2 abbiamo visto come il principio zero implica l'esistenza di un parametro termodinamico che abbiamo chiamato **temperatura**. Sfruttando le proprietà termometriche di diverse sostanze, come la dilatazione termica, è stato introdotto anche un metodo *empirico e arbitrario* per definire le scale di temperatura. Infatti, quel metodo richiede di scegliere una determinata sostanza, con cui costruire un *termometro* e fissare dei punti di riferimento a cui assegnare un dato valore numerico... arbitrario!

Temperatura

Un esempio di termometro di particolare interesse fisico è il **termometro a gas** rappresentato in figura 10.6. Il funzionamento di questo tipo di termometro si basa sulla legge di Gay–Lussac secondo cui, a volume costante, la pressione di un gas dipende linearmente dalla *differenza* di temperatura. I dettagli del principio di funzionamento del termometro a gas sono dati nella didascalia della figura. I termometri a gas permettono misurazioni di **temperature molto basse**. Ad esempio, quelli a idrogeno permettono di giungere fino a -250 °C mentre quelli ad elio arrivano a -270 °C . Per le temperature più basse, comprese tra -270 °C e -273 °C , si può impiegare ancora l'elio, ma la pressione deve essere mantenuta tra 100 e 2 mmHg per evitarne la condensazione (ricordiamo che $1\text{ atm} = 760\text{ mmHg}$). Ricordando l'equazione di Clapeyron, $pV = nRT$, dove T indica la **temperatura assoluta**, diventa chiaro che la temperatura fornita da un termometro a gas è quella assoluta.

Termometro a gas

Temperatura assoluta

Kelvin notò che è possibile definire una scala di temperatura in termini di **lavoro** utilizzando la formula di Carnot (10.3) per il rendimento di una mac-

⁵«*The second law of thermodynamics supplies a necessary and far-reaching criterion as to whether a definite process which occurs in nature is reversible or irreversible.*»— M. Planck, *Treatise on Thermodynamics* (Dover Publications), §114.

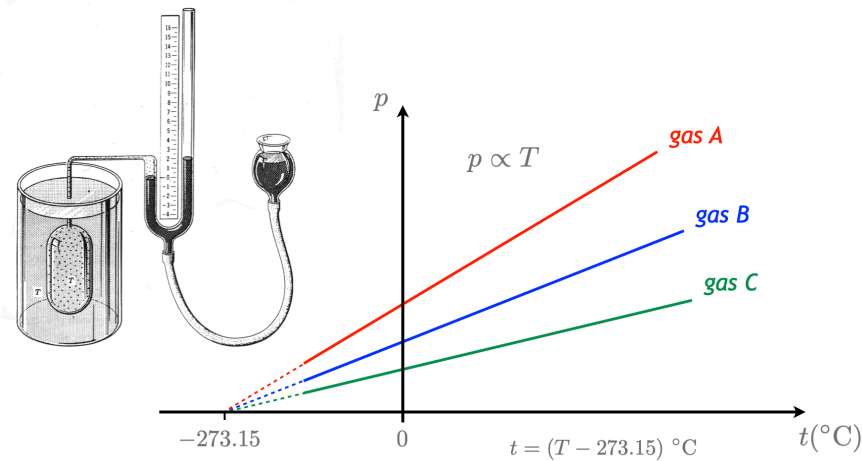


Figura 10.6: (Sinistra) Rappresentazione di un termometro a gas. Un'ampolla contenente del gas è posta in equilibrio termico con il campione di cui si vuole misurare la temperatura. L'ampolla è collegata sia ad una colonnina di mercurio, che permette di misurare la pressione del gas, sia ad un serbatoio di mercurio tramite un sifone di gomma: alzando o abbassando il serbatoio si può mantenere costante il volume del gas nell'ampolla variandone la pressione. Grazie alla legge di Gay-Lussac è quindi possibile risalire alla temperatura, previa opportuna taratura del termometro. (Destra) Anche se la proporzionalità tra la temperatura (qui espressa in $^{\circ}\text{C}$) e la pressione misurata dipende dal gas, al diminuire della pressione tutti i gas tendono allo stesso valore, che si può estrapolare trovando $t = -273.15^{\circ}\text{C}$.

china a vapore. Più in dettaglio, il ragionamento seguito da Kelvin si basa sul primo teorema di Carnot: il **rapporto tra le quantità di calore** scambiate durante il ciclo di Carnot risulta indipendente dal fluido utilizzato dalla macchina termica considerata. Come abbiamo visto, il rapporto tra le quantità di calore non è una costante universale, ma **dipende dalle temperature** delle due isoterme del ciclo.

Ci proponiamo, seguendo Kelvin, di introdurre una scala termodinamica basata sul ciclo di Carnot e, per iniziare, scegliamo una scala arbitraria empirica per la misura della temperatura indicando con t l'indice corrispondente.

Consideriamo una ciclo di Carnot \mathcal{M}_1 che operi tra la temperatura t_1 e una temperatura $t_2 < t_1$ e siano Q_1 e Q_2 i corrispondenti calori scambiati. Grazie al primo teorema di Carnot possiamo scrivere:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = f(t_1, t_2),$$

Funzione di Carnot dove $f(t_1, t_2)$ è una funzione universale detta **funzione di Carnot**.

Ora prendiamo una seconda macchina termica reversibile di Carnot \mathcal{M}_2 che opera tra la temperatura t_1 e una temperatura arbitraria $t_3 < t_2$. Analogamente a quanto detto per \mathcal{M}_1 , possiamo scrivere:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_3} \right| = f(t_1, t_3),$$

dove Q_1 e Q_3 sono i rispettivi calori scambiati.

Infine, una terza macchina termica di Carnot \mathcal{M}_3 , che operi tra la temperatura t_2 e t_3 , sarà tale da avere, sempre per il teorema di Carnot:

$$\left| \frac{Q_2}{Q_3} \right| = f(t_2, t_3),$$

con Q_2 e Q_3 i calori scambiati con le due sorgenti.

Dal punto di vista matematico possiamo quindi scrivere:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \left| \frac{Q_1}{Q_3} \right| \times \left| \frac{Q_3}{Q_2} \right| = \frac{f(t_1, t_3)}{f(t_2, t_3)}$$

da cui segue che:

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_1, t_3)}{f(t_2, t_3)}.$$

Guardando attentamente l'ultima relazione, possiamo concludere che il rapporto che compare al secondo membro non dipende da t_3 in quanto nel primo membro non compare questo valore. Questo ci permette di assumere t_3 come costante arbitraria e di *definire* la funzione:

$$\theta(t) = k f(t, t_3), \tag{10.6}$$

dove $\theta(t)$ è una funzione *arbitraria* di t , che non è possibile determinabile analiticamente perché t è empirica, mentre k è una costante moltiplicativa il cui ruolo sarà chiaro a breve.

A questo punto possiamo scrivere il modulo del rapporto tra Q_1 e Q_2 come segue:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{f(t_1, t_3)}{f(t_2, t_3)} = \frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)}.$$

D'altra parte, la nostra scala iniziale di temperature con indice t è stata scelta in modo del tutto arbitraria: possiamo introdurre una nuova scala di temperatura⁶ assumendo come temperatura:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{\theta_1}{\theta_2}.$$

Questa nuova scala, che abbiamo indicato con θ , si basa sulle proprietà **Scala termodinamica** termodinamiche del ciclo di Carnot e, per questo motivo, viene chiamata **scala termodinamica**.

Se in diciamo con T_1 e T_2 le *temperature assolute*, cioè misurate con la scala del termometro a gas perfetto, abbiamo già dimostrato che:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{T_1}{T_2},$$

⁶Quello che chiamiamo *temperatura* è un *valore numerico* che dipende dalla scala scelta.

e, quindi:

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

La **scala termodinamica** e la **scala assoluta** non sono la stessa scala. Per renderle identiche occorre considerare un punto di riferimento. Si prende come riferimento il **punto triplo dell'acqua**, ovvero quel punto alla pressione di 0.6117 kPa e alla temperatura assoluta di 273.16 K in cui si ha equilibrio tra acqua, ghiaccio e vapore acqueo. Scegliendo in modo opportuno il valore della costante k introdotta nella (10.6), possiamo imporre che l'**indice** θ della scala termodinamica valga 273.16 in corrispondenza del punto triplo: scala termodinamica e scala assoluta vengono così a coincidere.

Punto triplo
dell'acqua
($T = 273.16 \text{ K}$,
 $p = 0.6117 \text{ kPa}$)

Scala
termodinamica
assoluta

Temperatura
termodinamica

La scala costruita in questo modo si chiama **scala termodinamica assoluta** e l'unità di misura è il kelvin (K). La "proprietà termometrica" adottata nella scala termodinamica è una funzione lineare della temperatura ed è la quantità di calore. In altre parole, possiamo misurare la temperatura termodinamica θ di un corpo utilizzandolo come sorgente di calore per un ciclo di Carnot e misurando la quantità di calore Q scambiata. La **temperatura termodinamica** è quindi data dalla relazione:

$$\theta = \theta_0 \left| \frac{Q}{Q_0} \right|$$

dove Q_0 indica il calore scambiato dallo stesso fluido lungo l'isoterma alla temperatura termodinamica θ_0 nota. La misura della temperatura si riduce ad un problema di calorimetria. Un'osservazione è d'obbligo.

Potreste essere portati a pensare che per misurare una quantità di calore occorra *sempre* misurare una qualche variazione di temperatura, ma in realtà non è così. Come vedremo nei prossimi capitoli, in presenza di una **transizione di fase** la temperatura della sostanza rimane costante mentre avviene scambio di calore (calore "latente", "nascosto"). Diventa così possibile risalire al calore trasferito misurando la massa di sostanza che ha subito la transizione di fase. Un calorimetro che si basa su questo principio è il **calorimetro di Laplace e Lavoisier**, che sfrutta la fusione del ghiaccio.

Calorimetro di
Laplace e Lavoisier

In termodinamica, il poter misurare le temperature in funzione della quantità di calore scambiata dalla sostanza che opera in un ciclo di Carnot è di importanza fondamentale. Mentre le altre scale di temperatura sfruttano proprietà termometriche che dipendono inevitabilmente dalla sostanza utilizzata, le misure di temperatura nella scala termodinamica hanno un **carattere universale**. Si pensi che, utilizzando come termometro un ciclo di Carnot, si sono misurate temperature inferiori a qualche millesimo di Kelvin.

Considerando il rendimento di una macchina di Carnot, dato dalla (10.5), diventa chiaro che, nota la temperatura T_c della sorgente calda, è possibile risalire a quella della sorgente fredda T misurando il rendimento η della macchina, ovvero:

$$T = (1 - \eta)T_c.$$

Infine, grazie alla relazione:

$$T = T_0 \left| \frac{Q}{Q_0} \right|$$

tra le temperature assolute delle isoterme (o sorgenti) di un ciclo di Carnot e i calori scambiati, osserviamo che per $T \rightarrow 0$ deve essere $Q \rightarrow 0$. Ma questo significa che lo **zero assoluto** è la temperatura alla quale una trasformazione *reversibile* isoterma è anche adiabatica. La precisazione “reversibile” è necessaria, perché anche l’espansione libera di un gas ideale è isoterma e adiabatica, ma non avviene allo zero assoluto! Infatti si tratta di una trasformazione *irreversibile*. Zero assoluto

Il teorema di Carnot

CARNOT OTTENNE i suoi risultati, tuttora fondamentali e validi, partendo dall'idea sbagliata che il calore fosse un fluido.¹ Nel capitolo precedente abbiamo introdotto quello che abbiamo chiamato *primo teorema di Carnot*, secondo cui il rapporto tra le quantità di calore scambiate in un ciclo di Carnot è indipendente dal ciclo considerato e dalle proprietà del fluido che lo descrive. Partendo da questo teorema siamo arrivati a definire la scala termodinamica. In realtà, quando si parla di “teorema di Carnot” solitamente ci si riferisce ad un altro teorema, il *secondo teorema di Carnot*, che mette in relazione il rendimento di una macchina reversibile di Carnot con una macchina termica generica che operi tra le stesse due temperature. Dedicheremo a questo teorema le pagine seguenti.

11.1 Ciclo di Carnot e reversibilità

Anche se non lo abbiamo ricordato esplicitamente, per realizzare il ciclo di Carnot in modo *reversibile* occorre muoversi con estrema lentezza per rimanere in un regime quasi-statico. Nel caso delle due trasformazioni adiabatiche del ciclo questo provoca grossi problemi di applicazione pratica in quanto i rivestimenti adiatermani non sono ideali e permettono ad una parte di energia di essere comunque dissipata. Questi tipi di dispersione di calore non dipendono da attriti, che possono essere eventualmente ridotti, o dalla velocità con cui avviene la trasformazione. Sono, perciò, ineliminabili. Pos-

¹Potete approfondire questo aspetto in S. Carnot, *Reflections on the Motive Power of Fire: And Other Papers on the Second Law of Thermodynamics* (Dover) e, a livello più divulgativo, P. Sen, *Il frigorifero di Einstein* (Bollati Boringhieri).

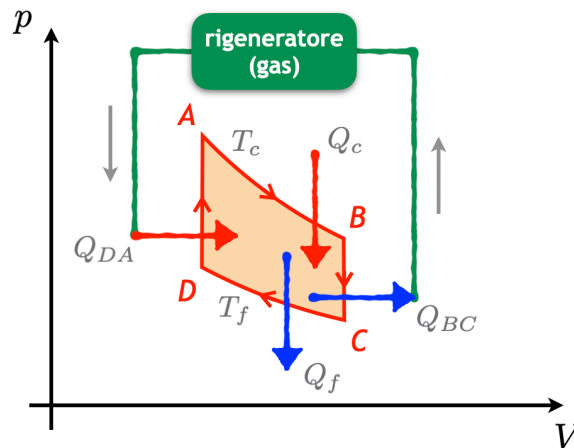


Figura 11.1: Ciclo di Stirling nel piano di Clapeyron. In verde è rappresentato schematicamente il rigeneratore che permette di recuperare il calore scambiato durante le due trasformazioni isocore. Si veda il testo per i dettagli.

siamo quindi concludere che, almeno dal punto di vista pratico, un ciclo di Carnot reale non è mai reversibile. Esistono, tuttavia, delle “approssimazioni pratiche” del ciclo di Carnot, nel senso che hanno lo stesso rendimento: il **ciclo di Stirling** e il **ciclo di Ericsson**.

11.1.1 Il ciclo di Stirling

Nel ciclo di Stirling, rappresentato nel piano di Clapeyron in figura 11.1, le due adiabatiche del ciclo di Carnot sono sostituite da due isocore reversibili. È interessante notare che le isocore sono intersecate dalle medesime isoterme, ovvero sorgenti di calore, con temperature comprese tra T_c e T_f (qui T_c e T_f indicano le temperature delle due sorgenti, calda e fredda, rispettivamente, a cui lavorava il ciclo di Carnot). In tal modo, ogni sorgente coinvolta nella trasformazione $B \rightarrow C$ *assorbe* del calore dal sistema che, però, gli restituisce *cedendoglielo* durante la trasformazione $D \rightarrow A$. Essendo $Q_{DA} = -Q_{BC}$, in definitiva il lavoro compiuto dal ciclo è dato semplicemente dalla differenza dei calori scambiati con le due isoterme AB e CD , ovvero:

$$L = Q_{AB} - |Q_{CD}|.$$

Per calcolare il rendimento η del ciclo dobbiamo considerare il calore *effettivamente* assorbito da esso. Mentre tutte le sorgenti coinvolte nelle trasformazioni isocore assorbono e cedono la stessa quantità di calore, con bilancio effettivo nullo, l'isoterma AB cede al sistema il calore $Q_c = Q_{AB} > 0$ (assorbito dal sistema) mentre l'isoterma DA assorbe dal sistema il calore $Q_f = Q_{CD} < 0$ (ceduto dal sistema). Quindi il rendimento è dato da:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c},$$

come nel caso del ciclo di Carnot.

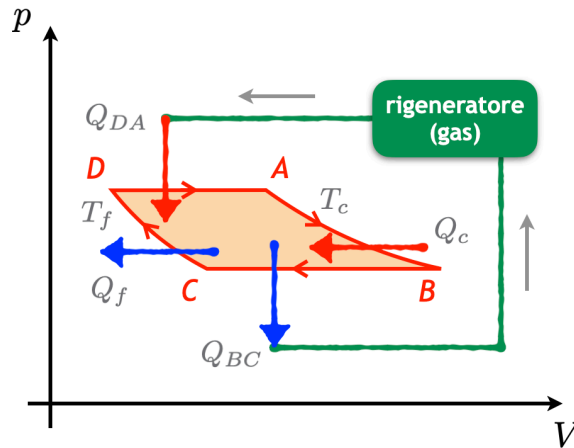


Figura 11.2: Ciclo di Ericsson nel piano di Clapeyron. In verde è rappresentato schematicamente il rigeneratore che permette di recuperare il calore scambiato durante le due trasformazioni isobare. Si veda il testo per i dettagli.

Dal punto di vista pratico, il calore ceduto dal sistema durante la trasformazione BC viene recuperato tramite un *rigeneratore*, rappresentato in verde nella figura 11.1 che lo ricede al sistema durante la trasformazione DA . Possiamo pensare, ad esempio, ad un gas che, con un'opportuna trasformazione, svolge questo compito.

Rigeneratore

11.1.2 Il ciclo di Ericsson

Il ciclo di Ericsson sostituisce le adiabatiche considerate in quello di Carnot con due trasformazioni isobare reversibili (figura 11.2). In maniera analoga a quello che accadeva nel ciclo di Stirling, anche in questo caso le due isobare sono intersecate dalle medesime isoterme (sorgenti di calore) con temperature comprese tra T_c e T_f . Ancora una volta, ogni sorgente che nella trasformazione $B \rightarrow C$ *assorbe* del calore dal sistema, durante la trasformazione $D \rightarrow A$ lo *cede* indietro. Complessivamente $Q_{DA} = -Q_{BC}$ e il lavoro compiuto dal ciclo è dato dalla differenza dei calori scambiati con le due isoterme AB e CD , ovvero:

$$L = Q_{AB} - |Q_{CD}|.$$

Anche per il ciclo di Ericsson, come per quello di Stirling e di Carnot, il rendimento è:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c},$$

perché nel calcolo di η viene considerato solo il calore *effettivamente* assorbito dal ciclo. Le sorgenti che intervengono nelle trasformazioni isobare hanno un bilancio di calore nullo, assorbendo e cedendo la stessa quantità di calore. Invece l'isoterma AB cede al sistema il calore $Q_c = Q_{AB} > 0$ (assorbito dal sistema) mentre l'isoterma DA assorbe dal sistema il calore $Q_f = Q_{CD} < 0$ (ceduto dal sistema) portandoci al risultato scritto sopra.

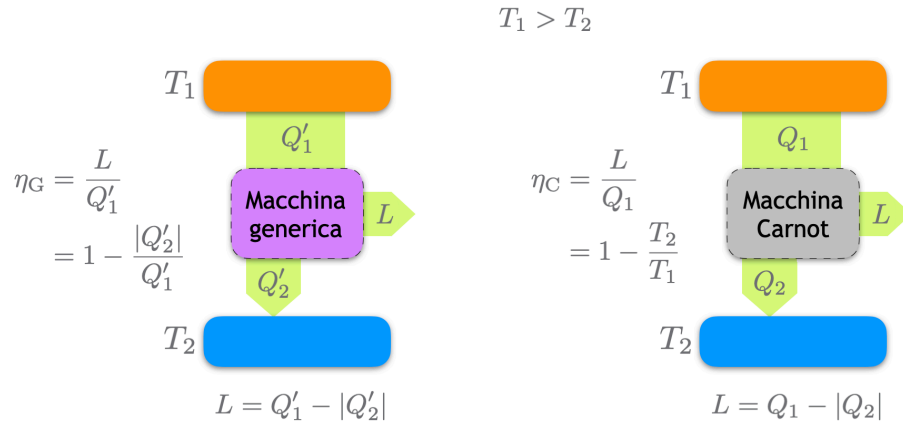


Figura 11.3: Macchina termica generica e macchina di Carnot che lavorano tra le stesse due temperature T_1 e T_2 . Si veda il testo per i dettagli.

11.2 Il secondo teorema di Carnot

I cicli di Stirling e di Ericsson hanno lo stesso rendimento del ciclo di Carnot

Il ciclo *reversibile* di Ericsson e di Stirling hanno quindi lo stesso rendimento del ciclo di Carnot, che dipende solo dalla temperatura della sorgente più calda e da quella della sorgente più fredda. È possibile avere una macchina termica che, per così dire, batta il ciclo di Carnot? La risposta, negativa, è riassunta nel seguente teorema.

(SECONDO) TEOREMA DI CARNOT

La macchina di Carnot è quella dotata del massimo rendimento tra tutte le macchine termiche operanti tra le stesse due temperature esterne T_1 e T_2 .

È importante osservare che l'enunciato precedente può essere reso più generale sostituendo alla macchina di Carnot una macchina reversibile che lavori tra le due stesse temperature: come vedremo i rendimenti coincidono.

Se esistesse una macchina generica \mathcal{G} , che lavorasse tra le due temperature T_1 e T_2 , con rendimento $\eta_G > \eta_C$, dove η_C è il rendimento di una macchina di Carnot \mathcal{C} o di una generica macchina reversibile che opera tra le medesime temperature, sarebbe possibile violare il secondo principio della termodinamica. Infatti, con riferimento alla figura 11.3, se per assurdo $\eta_G > \eta_C$, si ha anche ($Q_1, Q'_1 > 0$):

$$\frac{L}{Q'_1} > \frac{L}{Q_1} \Rightarrow Q'_1 < Q_1.$$

Osserviamo che nella prima disuguaglianza il lavoro L che compare in entrambi è lo stesso e non dipende dalla temperatura, quindi solo i calori possono essere differenti. Ora supponiamo di invertire \mathcal{C} facendola operare come una macchina frigorifera, che richiede il lavoro $-L$ per funzionare e

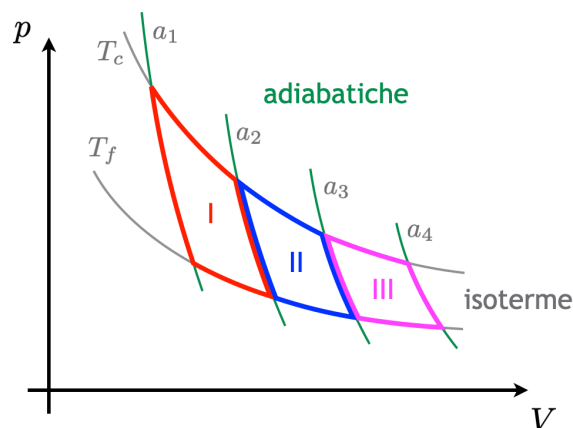


Figura 11.4: I tre cicli di Carnot, I, II e III, hanno tutti lo stesso rendimento.

assorbe il calore $|Q_2|$ dalla sorgente fredda T_2 cedendo $-Q_1 < 0$ alla sorgente T_1 . Per costruzione delle due macchine (iniziali), si ha:

$$Q_1 - |Q_2| = Q_1 - |Q_2| \Rightarrow Q_1 - Q'_1 = |Q_2| - |Q'_2| > 0.$$

Questo significa che la macchina complessiva costituita dalla \mathcal{G} e dalla macchina frigorifera di Carnot è in grado di trasferire tutto il calore prelevato dalla sorgente fredda, dato da $|Q_2| - |Q'_2| > 0$, alla sorgente calda, ovvero $Q'_1 - Q_1 < 0$, senza che venga richiesto *lavoro esterno*. Un tale risultato contraddice l'enunciato di Clausius del secondo principio.

Quanto dimostrato ci porta a concludere che deve essere

$$\eta_G \leq \eta_C.$$

L'uguaglianza vale solamente nel caso in cui \mathcal{G} sia *reversibile*. Infatti, se, in questo scenario, assumessimo ancora per assurdo che valga la disuguaglianza stretta $\eta_G < \eta_C$, potremmo ragionare come fatto sopra ma anche invertendo \mathcal{G} al posto di \mathcal{C} . Questa volta arriveremmo alla conclusione che devono valere sia $\eta_G \geq \eta_C$ sia $\eta_G \leq \eta_C$, ovvero $\eta_G = \eta_C$.

Se, ora, ricordiamo che il rendimento di una macchina di Carnot dipende solo dalle temperature delle due isoterme, sostituendo alla macchina generica del teorema una macchina di Carnot, si ottiene il seguente:

COROLLARIO

Tutte le macchine di Carnot operanti tra le stesse due temperature T_1 e T_2 hanno lo stesso rendimento.

Da questo concludiamo anche che tutte le macchine termiche reversibili che operano tra le medesime due sole temperature hanno lo stesso rendimento. Osserviamo che avere lo stesso rendimento non corrisponde a compiere

lo stesso lavoro. Infatti il primo teorema di Carnot afferma che il *rapporto tra le quantità di calore* scambiate in un ciclo di Carnot è indipendente dal ciclo considerato e dalle proprietà del fluido che descrive il ciclo. Qui, invece, stiamo considerando non solo il calore scambiato, ma anche il lavoro compiuto. A titolo di esempio, in figura 11.4 abbiamo riportato tre cicli di Carnot che hanno lo stesso rendimento, lavorando tra le stesse due isoterme, ma il lavoro compiuto è diverso, come si nota confrontando le aree racchiuse dai vari cicli e corrispondente al lavoro compiuto.

L'entropia

PRENDENDO ANCORA una volta spunto dal *Treatise on Thermodynamics* di Planck: «Il secondo principio fornisce una relazione tra le quantità connesse con gli stati iniziale e finale di ogni processo naturale. Mentre per un processo reversibile lo stato iniziale e finale del processo sono in un certo senso equivalenti, per un processo irreversibile sono in qualche modo discriminabili.»¹ In questo capitolo comprenderemo il senso di queste parole. Inoltre scopriremo come il secondo principio introduca in modo naturale un parametro termodinamico che mette in relazione le quantità connesse con lo stato finale e quello iniziale di un processo. Questo parametro è l'entropia.

12.1 La disuguaglianza di Clausius

Rivolgiamo l'attenzione alla figura 12.1 dove una macchina termica generica \mathcal{M} scambia il calore Q_0 con una sorgente a temperatura T_0 e i calori Q_1, \dots, Q_n con altre sorgenti a T_1, \dots, T_n . Assumiamo anche che $T_0 \leq T_k$, $\forall k$. Immaginiamo, ora, di aggiungere n macchine di Carnot, che indichiamo con \mathcal{C}_k , $k = 1, \dots, n$. Ogni \mathcal{C}_k lavora tra le due temperature T_k e T_0 ed è scelta in modo da scambiare con la sorgente comune a temperatura T_0 un calore $Q_{0,k}$ e con la corrispondente sorgente T_k il calore $-Q_k$, come rappresentato in figura 12.1. In questo modo ogni sorgente T_k riceve e cede (o

¹«The second law, therefore, furnishes a relation between the quantities connected with the initial and final states of any natural process. The final state of an irreversible process is evidently in some way discriminate from the initial state, while in reversible processes the two states are in certain respects equivalent.» — M. Planck, *Treatise on Thermodynamics* (Dover Publications), §114.

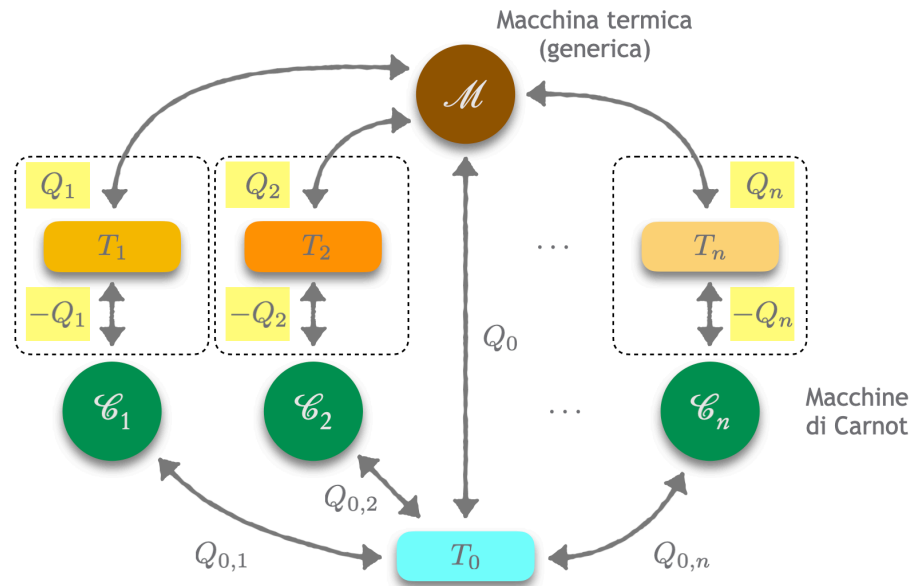


Figura 12.1: Una macchina termica generica \mathcal{M} scambia una quantità di calore Q_k con n sorgenti a temperatura T_k , $k = 1, \dots, n$, e Q_0 con una sorgente a temperatura $T_0 \leq T_k$, $\forall k$. Inserendo in modo opportuno delle macchine di Carnot \mathcal{C}_k che lavorano tra T_k e T_0 si ricava la cosiddetta disuguaglianza di Clausius, che impone una condizione sui rapporti Q_k/T_k . Si veda il testo per i dettagli.

viceversa) lo stesso calore dalla macchina \mathcal{M} e \mathcal{C}_k e, essendo il bilancio nullo, possono essere “eliminate” (lo scambio di calore avviene direttamente tra \mathcal{M} e \mathcal{C}_k senza necessità delle sorgenti intermedie). Possiamo dire di aver assemblato una nuova macchina \mathcal{M}' che, in definitiva, lavora con la sola sorgente T_0 scambiando un calore:

$$Q = Q_0 + \sum_{k=1}^n Q_{0,k}.$$

Osserviamo che \mathcal{M}' deve necessariamente cedere calore alla sorgente T_0 , richiedendo, quindi, del lavoro esterno, altrimenti violerebbe l'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio! Deve perciò essere:

$$Q_0 + \sum_{k=1}^n Q_{0,k} \leq 0. \quad (12.1)$$

Tuttavia, $Q_{0,k}$ è legato alla macchina di Carnot \mathcal{C}_k e, quindi, come indicato dalla (10.4), deve valere:

$$Q_{0,k} = T_0 \frac{Q_k}{T_k},$$

dove non compare il modulo perché uno dei calori scambiati dalle macchine di Carnot è $-Q_k$ e i due membri hanno già lo stesso segno, positivo o negativo che sia. Sostituendo nella (12.1), otteniamo:

$$Q_0 + T_0 \sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} \leq 0,$$

che si riscrive come:

$$\sum_{k=0}^n \frac{Q_k}{T_k} \leq 0. \quad (12.2)$$

Se \mathcal{M} è *reversibile*, possiamo invertire tutte le macchine termiche coinvolte, e questo porterebbe chiaramente a:

$$\sum_{k=0}^n \frac{Q_k}{T_k} \geq 0.$$

Dal momento che la (12.2) continua a valere, concludiamo che, per una **macchina reversibile** si ha:

$$\sum_{k=0}^n \frac{Q_k}{T_k} = 0. \quad (\text{macchina reversibile})$$

In presenza di un numero infinitamente grande di sorgenti a temperatura T con cui viene scambiata una quantità infinitesima di calore δQ , la disuguaglianza (12.2) assume la forma:

Disuguaglianza di Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (12.3)$$

dove l'integrale, detto **integrale di Clausius**, è esteso ad un ciclo. La (12.3) è nota come **disuguaglianza di Clausius**. Sottolineiamo che questa disuguaglianza è una conseguenza del secondo principio della termodinamica.

Quanto mostrato sopra può essere formulato con il seguente:

TEOREMA DI CLAUSIUS

In un ciclo termodinamico reversibile (o irreversibile) la somma dei rapporti tra le quantità di calore infinitesime scambiate dal sistema durante il ciclo con le sorgenti a temperatura T e le temperature stesse è nulla (o negativa).

Prima di procedere oltre, desideriamo osservare che il secondo principio, da cui segue il teorema di Clausius, ci ha portato in modo naturale ad introdurre il rapporto $\delta Q/T$ che, come vedremo tra poco, è legato al concetto di entropia.

12.2 L'entropia

Consideriamo due stati di equilibrio, A e B , di un sistema e supponiamo di realizzare due trasformazioni arbitrarie reversibili: R_1 che porti il sistema da

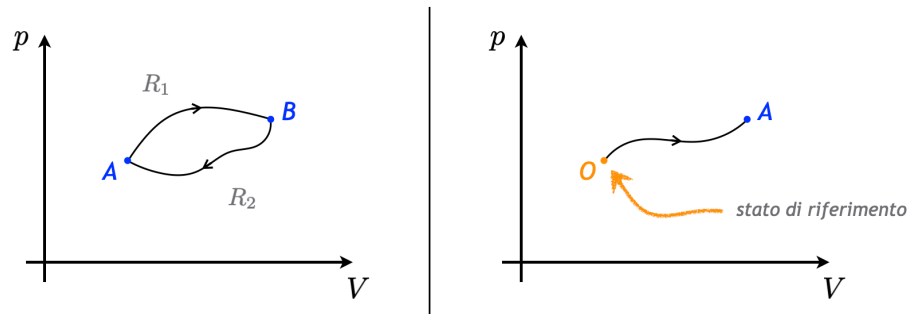


Figura 12.2: (Sinistra) Trasformazione ciclica tra due stati di equilibrio A e B realizzata attraverso due trasformazioni reversibili generiche R_1 e R_2 . (Destra) Uno stato di equilibrio A viene raggiunto partendo da uno stato di riferimento O attraverso una trasformazione reversibile generica.

A a B e R_2 che da B lo riporti in A . Nel complesso, le due trasformazioni realizzano un ciclo, come si può osservare nella parte sinistra della figura 12.2. La (12.3) ci dice che per il ciclo (reversibile) deve essere:

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

ovvero, considerando le due trasformazioni R_1 e R_2 :

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} = 0,$$

che possiamo riscrivere come:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2}.$$

Dal momento che R_1 e R_2 sono arbitrarie, concludiamo che l'integrale:

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

è *indipendente* dalla trasformazione *reversibile* scelta per andare da A a B e, quindi, possiamo esprimerlo con una *funzione di stato*.

Come abbiamo rappresentato nella parte destra della figura 12.2, assegnato uno stato arbitrario di riferimento O e una trasformazione reversibile arbitraria $O \rightarrow A$, definiamo l'**entropia** del sistema nello stato A come:

$$S(A) = \int_O^A \frac{\delta Q}{T}. \quad (12.4)$$

Questa definizione assume, implicitamente, che $S(O)$, l'entropia dello stato di riferimento, sia nulla. Finché si ha a che fare con variazioni di entropia,

questo non è un problema. Infatti, possiamo scrivere:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^O \frac{\delta Q}{T} + \int_O^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A),$$

dove l'integrale deve essere calcolato lungo una trasformazione *reversibile* arbitraria, che può essere scelta in modo opportuno a seconda del sistema considerato e del problema. Nel calcolo appena fatto $S(O)$ non compare esplicitamente.

Supponiamo, ora, di prendere uno stato di riferimento differente, che indichiamo con O' , e definiamo:

$$S'(A) = \int_{O'}^A \frac{\delta Q}{T}.$$

Ricordando la (12.4), abbiamo:

$$\begin{aligned} S'(A) &= \int_{O'}^A \frac{\delta Q}{T} \\ &= \int_{O'}^O \frac{\delta Q}{T} + \int_O^A \frac{\delta Q}{T} \\ &= -S(O') + S(A), \end{aligned}$$

o, sistemando i termini:

$$S(A) - S'(A) = S(O'),$$

che vale qualsiasi sia lo stato A . Quanto ottenuto mostra che l'entropia è definita a meno di una costante additiva "arbitraria" che, al più, potrebbe dipendere dal sistema considerato. In realtà, il valore di questa costante, che entra in gioco in diversi problemi fisici, è pari a zero per tutti i sistemi che ammettono un solo stato di equilibrio termodinamico allo zero assoluto, come vedremo nel capitolo 13 parlando del teorema di Nernst noto anche come terzo principio della termodinamica.

In presenza di una *trasformazione reversibile infinitesima* in cui si scambia una quantità infinitesima di calore δQ con una sorgente a temperatura T , si ha:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (12.5)$$

12.3 Additività dell'entropia

Quando un sistema è formato da più parti, ciascuna delle quali ha un'energia interna U_k e compie un lavoro L_k , dal primo principio segue che il calore totale scambiato è $Q = \sum_k Q_k$ e, quindi:

$$S(A) = \sum_k S_k(A) = \sum_k \int_O^A \frac{\delta Q_k}{T},$$

dove A indica lo stato complessivo del sistema e $S_k(A)$ l'entropia del sotto-

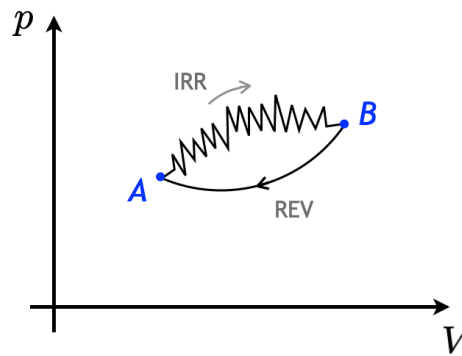


Figura 12.3: Ciclo in cui la trasformazione $A \rightarrow B$ è irreversibile mentre $B \rightarrow A$ è reversibile.

Additività dell'entropia sistema k -esimo. L'entropia, quindi, è **additiva**. Come conseguenza è possibile definire l'entropia di un sistema non in equilibrio come somma delle entropie delle singole parti, a patto che queste siano in equilibrio prese singolarmente.

12.4 Trasformazioni irreversibili: variazione di entropia

Una conseguenza del fatto che l'entropia è una funzione di stato è che possiamo calcolare la **variazione di entropia** $\Delta S = S(B) - S(A)$ di un sistema che passa da uno stato di equilibrio A ad uno stato di equilibrio B , *indipendentemente* dalla trasformazione eseguita. In particolare, la variazione di entropia del sistema non dipende dalla reversibilità o irreversibilità della trasformazione. Questo ci permette di valutare la variazione di entropia del sistema come

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B dS = S(B) - S(A),$$

utilizzando una *qualsiasi trasformazione reversibile* $A \rightarrow B$: solo in questo caso, cioè per una trasformazione *reversibile*, infatti, vale la (12.5).

A questo punto è necessario sottolineare che mentre la variazione di *entropia del sistema* non dipende dal fatto che la trasformazione eseguita sia reversibile o meno, la variazione di *entropia dell'ambiente*, che interagisce con esso, invece sì! Torneremo a breve su questo punto con un esempio, ma prima investighiamo il legame che esiste tra entropia e secondo principio.

Applichiamo, ora, la disuguaglianza di Clausius (12.3) al ciclo *irreversibile* rappresentato in figura 12.3. Qui abbiamo un sistema che passa *spontaneamente* e, quindi, *irreversibilmente*, da uno stato A ad uno stato B e viene riportato nello stato iniziale grazie ad una trasformazione reversibile.

La disuguaglianza di Clausius ci porta a scrivere:

$$\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IRR}} + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{REV}} < 0,$$

che implica:

$$\underbrace{\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{REV}}}_{S(B) - S(A)} > \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IRR}}.$$

Questa disuguaglianza afferma che la variazione di entropia del sistema nella trasformazione $A \rightarrow B$ è maggiore del valore dell'integrale di Clausius di una trasformazione *irreversibile* tra gli stessi stati di equilibrio.

Generalizzando la disuguaglianza precedente, possiamo scrivere:

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T},$$

dove, chiaramente, l'uguaglianza vale per una trasformazione reversibile a causa della (12.5).

Se consideriamo un sistema isolato per cui, non essendoci scambio di energia, $\delta Q = 0$, si ha:

$$S(B) \geq S(A), \quad (12.6)$$

cioè l'entropia di un sistema isolato non può diminuire.

12.5 Secondo principio e entropia

Tutte queste considerazioni, che ci hanno portato alla (12.6), hanno origine dalla disuguaglianza di Clausius e, ancora prima, dal secondo principio della termodinamica.

Possiamo, a questo punto, riformulare il secondo principio come segue:

SECONDO PRINCIPIO (Entropia)

L'entropia di un *sistema isolato* aumenta sempre o, al più, rimane costante.

oppure, in modo equivalente:

SECONDO PRINCIPIO (Entropia)

In qualunque *trasformazione spontanea* di qualunque sistema termodinamico l'entropia non può diminuire.

o, ancora:

SECONDO PRINCIPIO (Entropia)

In qualunque trasformazione, la somma dell'*entropia del sistema e delle sue sorgenti* non può diminuire.

L'universo termodinamico, per come è stato definito, è sicuramente un sistema isolato e, quindi, per tutte le *trasformazioni irreversibili* si ha:

$$S(B) - S(A) > 0,$$

Entropia e irreversibilità dove la variazione di entropia è riferita all'*entropia del sistema e dell'ambiente* (sorgenti, ecc.). Ecco il legame profondo tra entropia e irreversibilità!

Comprendiamo, ora, anche il senso delle parole di Planck con cui abbiamo aperto questo capitolo: per un processo *reversibile* l'entropia complessiva del sistema e dell'ambiente è la stessa per lo stato iniziale e per quello finale che sono, per così dire, equivalenti; se il processo è invece *irreversibile*, l'entropia dello stato finale è diversa da quella dello stato iniziale (è aumentata) e, di conseguenza, questi sono discriminabili.

Prese singolarmente, l'entropia del sistema (o, viceversa, quella dell'ambiente) può diminuire, ma quella dell'ambiente (o quella del sistema) deve aumentare in modo che l'entropia complessiva rimanga costante, nel caso di una trasformazione reversibile, o aumenti se si è in presenza di una trasformazione irreversibile. Come conseguenza, per un sistema isolato lo stato che ha entropia massima è quello più stabile.

Freccia del tempo Questo risultato indica anche la direzione dei processi termodinamici naturali spontanei, cioè quelli che avvengono senza lavoro esterno: avvengono in modo che l'entropia dell'universo non diminuisca. Viene a definirsi, quindi, una **freccia del tempo**, ovvero quel fenomeno per cui un sistema fisico evolve da uno stato iniziale A ad uno finale B senza possibilità di ritornare ad A in tempi successivi. Vedremo nel paragrafo 12.15 l'interpretazione statistica dell'enunciato del secondo principio in termini di entropia e il fatto che i processi irreversibili sono quelli più probabili.

Grazie all'entropia è possibile formalizzare in modo rigoroso le condizioni imposte alle trasformazioni dei sistemi macroscopici dagli enunciati del secondo principio di Kelvin-Planck e Clausius.

Per una macchina che viola l'**enunciato di Kelvin-Planck** ovvero una macchina \mathcal{M} che, lavorando ciclicamente, trasforma tutto il calore $Q > 0$ assorbito da una sola sorgente \mathcal{S} a temperatura T in lavoro abbiamo una variazione di entropia dell'universo data da:

$$\Delta S_{\mathcal{U}} = \Delta S_{\mathcal{M}} + \Delta S_{\mathcal{S}}$$

dove $\Delta S_M = 0$ perché la macchina è ciclica e, ad ogni ciclo, ritorna nello stato iniziale, mentre per la sorgente abbiamo:

$$\Delta S_{\mathcal{S}} = -\frac{Q}{T},$$

dove il segno meno è dovuto al fatto che la sorgente *cede* calore alla macchina. In definitiva:

$$\Delta S_M < 0,$$

che non può essere, in quanto il secondo principio prevede che “*in qualunque trasformazione, la somma dell'entropia del sistema e delle sue sorgenti non può diminuire*”.

Passiamo all'**enunciato di Clausius**. Se, per assurdo, il calore $Q > 0$ fluisce *spontaneamente* da una sorgente fredda \mathcal{S}_f a temperatura T_f ad una calda \mathcal{S}_c a temperatura T_c , la variazione di entropia complessiva delle sorgenti sarebbe data da:

$$\Delta S_{\mathcal{S}_f} + \Delta S_{\mathcal{S}_c} = Q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right) < 0,$$

dove l'ultima disuguaglianza segue da $T_f < T_c$. Ancora una volta siamo giunti a violare il secondo principio nella forma “*in qualunque trasformazione spontanea di qualunque sistema termodinamico l'entropia non può diminuire*”.

12.6 Trasferimento di calore e irreversibilità

Quando abbiamo parlato del trasferimento di calore, abbiamo affermato che il calore fluisce *spontaneamente* sempre da un corpo a temperatura maggiore a uno che ha temperatura più bassa. Nell'ultimo esempio visto nel paragrafo precedente, risulta chiaro che il verso del calore non può essere che quello appena menzionato. In questo paragrafo, però, a titolo di esempio vogliamo calcolare la variazione di entropia di un sistema isolato formato da due corpi, A e B , dello stesso materiale di calore specifico c e di massa m , che si trovano inizialmente alle temperature $T_A > T_B$ e che, una volta messi a contatto, raggiungono la temperatura di equilibrio $T_{\text{eq}} = (T_A + T_B)/2$.

Per il corpo A , che si *raffredda*, abbiamo:

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_{\text{eq}}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_A}^{T_{\text{eq}}} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_A} < 0,$$

mentre per il corpo B , che si *scalda*:

$$\Delta S_B = \int_{T_B}^{T_{\text{eq}}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_B}^{T_{\text{eq}}} \frac{mc dT}{T} = mc \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_B} > 0.$$

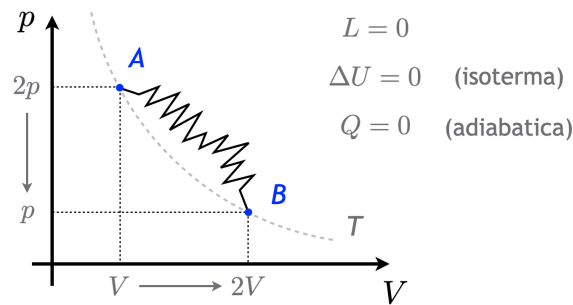


Figura 12.4: Rappresentazione dell'espansione libera di un gas ideale nel piano di Clapeyron. La linea tratteggiata indica l'isoterma a temperatura T che passa per gli stati finale e iniziale di equilibrio.

La variazione totale di entropia $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$ sarà, quindi:

$$\Delta S = \Delta(S_A + S_B) = mc \ln \left[\frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} \right] > 0,$$

che, essendo strettamente maggiore di zero, ci porta a concludere formalmente che il trasferimento di calore è un *processo spontaneo* e, per questo, irreversibile.

12.7 Espansione libera e irreversibilità

Abbiamo già incontrato l'espansione libera di un gas ideale (si veda, ad esempio, il capitolo 8), ma adesso siamo in grado di formalizzare meglio questo tipo di trasformazione sfruttando il concetto di entropia. In un'espansione libera non viene compiuto lavoro, non si hanno scambi di calore (riferendoci alla figura 8.1, la temperatura dell'acqua, ovvero l'ambiente, non varia) e, in particolare, l'entropia dell'ambiente non cambia. Segue che la variazione di entropia dell'universo corrisponde a quella del solo gas.

La trasformazione non passa da stati di equilibrio e non può essere rappresentata analiticamente nel piano di Clapeyron, però sappiamo che la temperatura T non varia e, come conseguenza, gli stati finale e iniziale di equilibrio appartengono alla stessa isoterma (figura 12.4). Possiamo usare proprio questa trasformazione reversibile per calcolare la differenza di entropia $\Delta S = S(B) - S(A)$, ottenendo:

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A},$$

dove V_A e V_B sono il volume finale e iniziale, rispettivamente, n il numero di moli del gas e abbiamo usato $\delta Q = p dV$, essendo $dU = 0$. Dal momento che $V_B > V_A$ trattandosi di un'espansione, si ottiene $\Delta S > 0$, indicazione formale che siamo in presenza di una trasformazione *spontanea*. Dal punto di vista fisico, l'espansione è irreversibile perché per riportare il sistema nelle

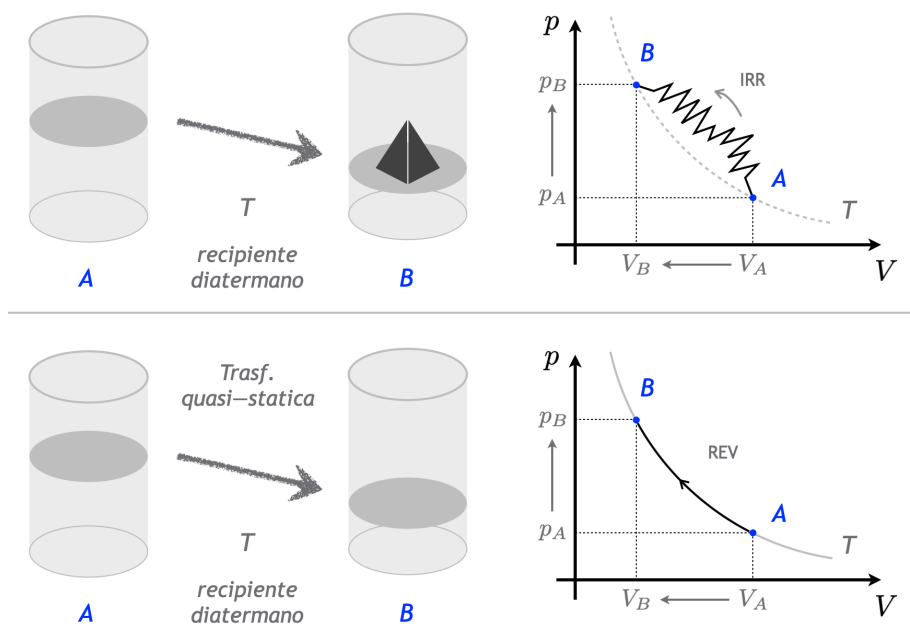


Figura 12.5: (Alto) Compressione isoterma irreversibile: un peso viene posto sul pistone di un contenitore diatermano contenente un gas ideale in equilibrio con l'ambiente esterno alla temperatura T che si comprime raggiungendo un nuovo equilibrio alla stessa temperatura iniziale. (Basso) Compressione isoterma reversibile: la compressione isoterma viene realizzata passando da stati di equilibrio. In entrambi i casi la trasformazione è stata rappresentata nel piano di Clapeyron.

condizioni iniziali occorre compiere del lavoro dall'esterno in modo isoterma (scambiando, quindi, anche calore): la variazione positiva di entropia dell'universo conferma in modo rigoroso l'irreversibilità del processo.

12.8 Compressione isoterma

Lo scenario che studiamo ora è più elaborato, in quanto ci proponiamo di studiare le differenze tra una trasformazione isoterma che unisce due stati di equilibrio A e B ma che è realizzata seguendo due procedure diverse, una irreversibile e una reversibile.

Come rappresentato nella parte alta della figura 12.5, nel primo caso la compressione avviene ponendo un peso su un pistone di un recipiente adiabatico contenente n moli di un gas ideale inizialmente nello stato A in equilibrio termico con l'ambiente esterno alla temperatura T . Si attende, quindi, che il sistema raggiunga un nuovo stato di equilibrio, B , che si trova alla stessa temperatura iniziale. A e B appartengono alla stessa isoterma (linea tratteggiata in figura). Durante la compressione si passa da stati di non-equilibrio e i vortici e le turbolenze che si creano nel gas trasformano parte del lavoro in calore che viene scambiato con l'ambiente esterno, che funge da sorgente alla temperatura T . In maniera analoga a quanto fatto per l'espansione libera discussa sopra, anche qui possiamo calcolare la variazione di entropia del gas

Compressione
irreversibile

utilizzando la trasformazione isoterma reversibile che unisce A e B :

$$\Delta S_{\text{gas}}^{(\text{irr})} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} < 0,$$

dove le V_A e V_B il volume iniziale e finale occupato del gas. Trattandosi di una compressione, otteniamo $\Delta S_{\text{g}}^{(\text{irr})} < 0$ e, infatti, il gas *cede* all'ambiente un calore Q_a che, dal primo principio, è uguale in modulo ma di segno opposto al lavoro $L_{\text{gas}}^{(\text{irr})}$ del gas (questo va calcolato, come sappiamo, utilizzando il lavoro delle forze esterne):

$$Q_{\text{amb}}^{(\text{irr})} = -L_{\text{gas}}^{(\text{irr})} = p_B(V_A - V_B),$$

da cui segue la variazione di entropia dell'ambiente:

$$\Delta S_{\text{amb}}^{(\text{irr})} = \frac{Q_{\text{amb}}^{(\text{irr})}}{T} = nR \left(\frac{V_A}{V_B} - 1 \right),$$

che risulta essere positiva. La variazione di entropia dell'universo è quindi:

$$\Delta S_{\text{univ}} = nR \left[\left(\frac{V_A}{V_B} - 1 \right) - \ln \frac{V_A}{V_B} \right].$$

Dal momento che $(x - 1) > \ln x$, si ha $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ come ci aspettiamo per un processo irreversibile.

Compressione reversibile Passiamo a considerare la controparte reversibile in cui si raggiunge lo stesso stato finale di equilibrio B del caso irreversibile, ma eseguendo una trasformazione quasi-statica, come mostrato nella parte inferiore della figura 12.5. Dal momento che l'entropia è una funzione di stato e, nei due casi, si hanno il medesimo stato iniziale A e finale B , avremo anche:

$$\Delta S_{\text{gas}}^{(\text{rev})} = \Delta S_{\text{gas}}^{(\text{irr})}.$$

La differenza fondamentale, qui, sta in quello che avviene all'ambiente. Come nel caso irreversibile, il calore assorbito dall'ambiente è uguale in modulo ma di segno opposto al lavoro $L_{\text{gas}}^{(\text{rev})}$ del gas, che ora si calcola utilizzando l'espressione analitica della trasformazione isoterma, ottenendo:

$$Q_{\text{amb}}^{(\text{rev})} = -L_{\text{gas}}^{(\text{rev})} = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = nRT \ln \frac{V_A}{V_B}.$$

Come ci si aspettava per un processo reversibile, l'entropia dell'universo non varia, infatti $\Delta S_{\text{amb}}^{(\text{rev})} = -\Delta S_{\text{gas}}^{(\text{rev})}$ da cui $\Delta S_{\text{univ}} = 0$.

È istruttivo osservare che $Q_{\text{amb}}^{(\text{irr})} > Q_{\text{amb}}^{(\text{rev})}$: affinché lo stato finale abbia la stessa temperatura di quello iniziale, nella trasformazione irreversibile l'ambiente deve assorbire più calore rispetto al caso reversibile, ovvero il calore generato dal lavoro caotico. Questo porta, inevitabilmente, ad una variazione di entropia maggiore per l'ambiente e all'irreversibilità. Per dirla alla Planck, mentre per la trasformazione reversibile lo stato iniziale e finale dell'universo termodinamico sono, per così dire, equivalenti, nel senso che hanno la stessa entropia, in presenza del processo irreversibile sono discriminabili, distinguibili, poiché l'entropia è aumentata.

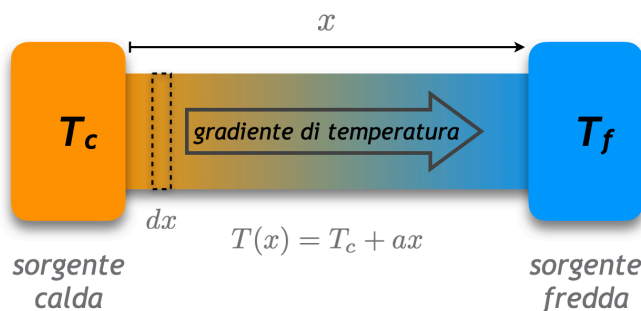


Figura 12.6: Una sbarretta le cui estremità sono mantenute alla temperatura T_c e T_f , con $T_c > T_f$, rappresenta un sistema lontano dall'equilibrio.

12.9 Sbarretta lontana dall'equilibrio

In quest'ultimo esempio tratteremo un sistema lontano dall'equilibrio termodinamico, ovvero una sbarretta omogenea diatermana di massa m e calore specifico c le cui estremità sono mantenute alla temperatura T_c e T_f mediante una sorgente calda e una fredda, rispettivamente (figura 12.6). In regime stazionario, considerata l'omogeneità del materiale, la temperatura diminuisce linearmente con la posizione nella sbarretta dall'estremo a contatto con sorgente calda, che supponiamo posto a $x = 0$, fino a quello a contatto con la sorgente fredda, posta a $x = l$, corrispondente alla lunghezza della sbarra. La temperatura associata alla posizione x è quindi:

$$T(x) = T_c + ax \quad (12.7)$$

dove con a abbiamo indicato il gradiente di temperatura:

$$a = \frac{dT}{dX} = \frac{T_f - T_c}{l}.$$

Il sistema si trova *lontano dall'equilibrio* che, invece, si raggiungerebbe *spontaneamente* se rimuovessimo le due sorgenti. In quest'ultimo caso, infatti, la sbarretta si porterebbe alla temperatura di equilibrio

$$T_{\text{eq}} = \frac{T_f + T_c}{2}.$$

Ci proponiamo di calcolare la variazione di entropia tra la condizione lontana dall'equilibrio, che indicheremo con $S(a)$ e quella all'equilibrio $S(T_{\text{eq}})$.

Innanzitutto ricordiamo che per un solido $\delta Q = mc dT$, da cui:

$$dS = mc \frac{dT}{T}.$$

Segue che la differenza di entropia tra uno stato del solido alla temperatura T_1 e uno a T_2 sarà:

$$S(T_2) - S(T_1) = mc \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Torniamo alla nostra sbarretta lontano dall'equilibrio termodinamico. Consideriamo un elemento infinitesimo di massa $dm = \Lambda dx$ della sbarra, dove $\Lambda = m/\ell$ è la densità lineare del materiale (si veda la figura 12.6). Per calcolare

$$\Delta S = S(a) - S(T_{\text{eq}})$$

sfruttiamo l'additività dell'entropia, che ci consente di riscrivere

$$\Delta S = \int_0^\ell d(\Delta S), \quad (12.8)$$

dove

$$\begin{aligned} d(\Delta S) &= (dm) c \ln \frac{T(x)}{T_{\text{eq}}} \\ &= (\Lambda dx) c \ln \frac{T(x)}{T_{\text{eq}}} \end{aligned}$$

indica la differenza infinitesima tra l'entropia dell'elemento $dm = (\Lambda dx)$ alla temperatura $T(x)$ e quella corrispondente alla T_{eq} . Sostituendo $d(\Delta S)$ nella (12.8) e utilizzando la (12.7), si ha:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Lambda c \int_0^\ell \ln \left(\frac{T_c + ax}{T_{\text{eq}}} \right) dx \\ &= -\frac{mc}{T_c - T_f} \left[T_f \left(1 + \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_f} \right) + T_c \left(1 - \ln \frac{T_c}{T_{\text{eq}}} \right) \right], \end{aligned}$$

che è *negativa*² e conferma la lontananza dall'equilibrio per cui invece, in accordo con il secondo principio, l'entropia è massima. Infatti, se si rimuovono le sorgenti, la sbarretta raggiungerà *spontaneamente* la temperatura di equilibrio e la variazione di entropia del processo sarà $\Delta S_{a \rightarrow T_{\text{eq}}} = -\Delta S > 0$.

12.10 Entropia e lavoro

Gli esempi appena discussi mostrano in modo chiaro come l'entropia sia legata all'irreversibilità. In realtà, potrebbe sembrare che l'entropia abbia solo un interesse di carattere "formale", per formalizzare con rigore matematico gli enunciati di Kelvin-Planck e Clausius del secondo principio. Non è così. Per mettere in luce il profondo significato fisico dell'entropia stiamo per mostrare come essa sia connessa con l'**energia** che, in un processo irreversibile, viene "degradata" e non è più utilizzabile per produrre lavoro.

²Si noti che $\ln(T_{\text{eq}}/T_f) \geq 0$ mentre

$$\ln \frac{T_c}{T_{\text{eq}}} = \ln \left(\frac{2}{1-\zeta} \right) \leq \frac{1}{2},$$

dove $\zeta = T_{\text{eq}}/T_c$ e la disuguaglianza segue da $0 \leq \zeta \leq 1$.

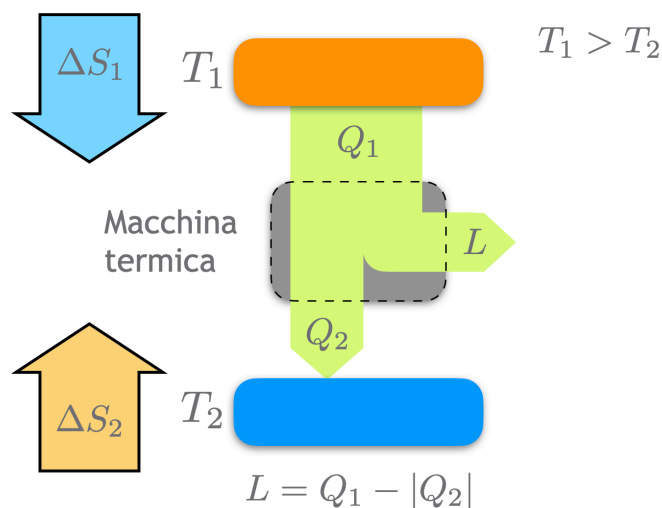


Figura 12.7: Legame tra variazione di entropia e lavoro di una macchina termica.

12.10.1 Rendimento di una macchina termica e entropia

La figura 12.7 rappresenta una macchina termica generica che, lavorando tra due sorgenti a temperatura $T_1 > T_2$, genera un lavoro $L = Q_1 - |Q_2|$, dove $Q_1 > 0$ è il calore assorbito da T_1 e $Q_2 < 0$ quello ceduto a T_2 . Lavorando ciclicamente, per la macchina si ha una variazione di entropia nulla. Passiamo a considerare l'ambiente, formato dalle due sorgenti di temperatura. La sorgente a T_1 cede calore alla macchina e la sua entropia diminuisce:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1} \leq 0.$$

Analogamente, la sorgente a T_2 assorbe calore dalla macchina aumentando la sua entropia:

$$\Delta S_2 = \frac{|Q_2|}{T_2} \geq 0.$$

Per il secondo principio della termodinamica deve essere:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0,$$

ovvero:

$$\frac{|Q_2|}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}, \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1},$$

dove l'uguaglianza vale per una macchina reversibile. Ricordando la definizione di rendimento di una macchina termica (10.2), concludiamo che:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_C,$$

dove η_C è il rendimento di una macchina di Carnot che lavora tra le medesime temperature. Abbiamo trovato che il secondo principio, enunciato secondo

l'entropia, impone un limite massimo al rendimento di una macchina termica generica che, a parità di calore assorbito, non può superare il rendimento di un motore di Carnot. Se una macchina termica violasse questo limite, violerebbe anche il secondo principio! È questa l'essenza del **(secondo) teorema di Carnot** che abbiamo trattato nel capitolo 11.

Teorema di Carnot

Ma c'è di più. Essendo $T_2 < T_1$ deve essere $L < Q_1$. Il fatto che non esista una macchina termica che, lavorando ciclicamente, converta tutto il calore assorbito in lavoro, implica che solo una parte di quel calore, visto come energia disordinata, può essere convertito in una forma di energia "nobile" che compie lavoro, mentre la parte rimanente è energia termica a bassa temperatura, ormai non più utile.³

Infine osserviamo che, partendo dal legame tra ΔS_k e Q_k , $k = 1, 2$, il lavoro di una macchina termica *reversibile* si può riscrivere come:

$$L = (T_2 - T_1)\Delta S,$$

dove $\Delta S = -\Delta S_1 = \Delta S_2$, che mostra in modo ancora più esplicito il legame tra lavoro ed entropia.

12.10.2 Irreversibilità e energia inutilizzabile

Veniamo al legame esistente tra variazione di entropia e energia che possiamo definire "degradata", cioè energia non più utilizzabile per produrre lavoro, in seguito a una trasformazione irreversibile. Come trasformazione irreversibile consideriamo il passaggio spontaneo di calore da un corpo A alla temperatura T_A ad un altro corpo B che si trova a una temperatura inferiore T_B . Per comodità assumiamo che le capacità termiche dei due corpi siano molto grandi, in modo che, una volta messi a contatto e isolati dall'ambiente circostante, il trasferimento di una data quantità di calore Q non porti ad una variazione apprezzabile delle loro temperature. La domanda che ci poniamo riguarda il lavoro che possiamo ottenere utilizzando questo calore Q in due casi.

Nel primo caso, il calore ceduto dal corpo A è utilizzato da una macchina termica reversibile per compiere un lavoro L_{in} : chiameremo questa configurazione "iniziale", nel senso che il calore utilizzato è proprio quello *inizialmente* ceduto dal corpo A . Nel secondo scenario, la stessa quantità di calore Q è prima ceduta *spontaneamente* dal corpo A al corpo B e poi utilizzata dalla stessa macchina termica reversibile utilizzata nel primo caso per compiere un lavoro L_{fin} : indicheremo con "finale" questa configurazione, intendendo che il calore utilizzato viene assorbito *alla fine* processo spontaneo di conduzione di calore. In definitiva, come illustrato in figura 12.8, la macchina termica assorbe in entrambi i casi lo stesso calore Q , ma da sorgenti a temperatura differenti, compiendo i lavori L_{in} e L_{fin} , rispettivamente, e cedendo, infine, una quantità di calore Q_0 opportuna ad una sorgente a temperatura T_0 con $T_0 < T_B < T_A$.

³Si veda anche V. Silvestrini, *Che cos'è l'entropia* (Editori Riuniti university press).

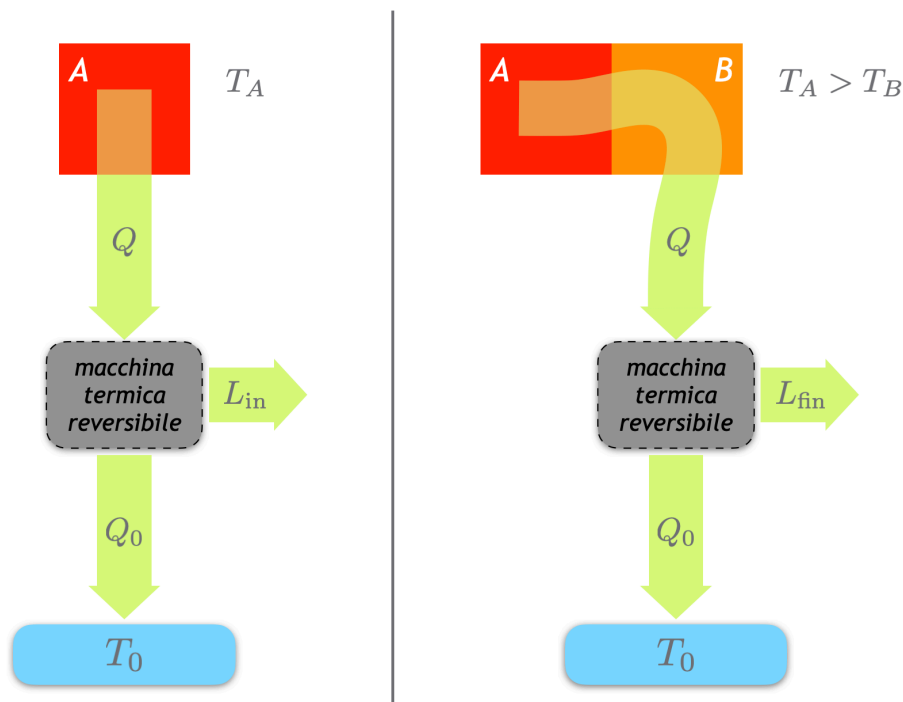


Figura 12.8: Una macchina termica assorbe il calore Q direttamente da un corpo A alla temperatura T_A (sinistra) o dopo che esso è stato trasferito spontaneamente ad un corpo B alla temperatura $T_B < T_A$ (destra). Si veda il testo per i dettagli.

Nel caso rappresentato nella parte sinistra di figura 12.8, il lavoro compiuto dalla macchina termica è dato, come sempre, da $L_{\text{in}} = Q - |Q_0|$. Trattandosi di una macchina *reversibile*, il bilancio delle variazioni di entropia delle sorgenti (come abbiamo assunto sopra, il corpo A non varia apprezzabilmente la sua temperatura) implica:

$$\frac{Q}{T_A} = \frac{|Q_0|}{T_0},$$

e, quindi, possiamo scrivere:

$$L_{\text{in}} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_A} \right).$$

Se consideriamo, invece, quanto avviene nella parte destra della figura 12.8, dove la stessa macchina assorbe il calore Q dal corpo B , che lo ha ricevuto spontaneamente dal corpo A , le considerazioni sull'entropia ci portano a scrivere:

$$\frac{Q}{T_B} = \frac{|Q_0|}{T_0},$$

da cui segue che il lavoro, che è ancora $L_{\text{fin}} = Q - |Q_0|$, si scrive anche come:

$$L_{\text{fin}} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_B} \right).$$

Essendo $T_B < T_A$ è chiaro che:

$$L_{\text{fin}} < L_{\text{in}}.$$

Si noti che nei due casi considerati la quantità di calore Q_0 scambiata con T_0 non è la stessa, altrimenti si violerebbe il secondo principio.

Dal punto di vista fisico, il passaggio spontaneo di calore tra i due corpi ha ridotto l'energia che è stato possibile convertire in lavoro utile, ovvero ha reso parte dell'energia inutilizzabile. L'energia, per così dire, andata persa è data da:

$$\Delta E = L_{\text{in}} - L_{\text{fin}},$$

che possiamo riscrivere, per quanto detto sopra, come:

$$\Delta E = T_0 \left(-\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} \right)$$

e, infine:

$$\Delta E = T_0 \Delta S \quad (12.9)$$

dove:

$$\Delta S = (\Delta S_A + \Delta S_B) > 0$$

corrisponde alla variazione di entropia del processo spontaneo di trasferimento del calore Q dal corpo A al corpo B .

Anche se abbiamo considerato il processo irreversibile legato alla conduzione di calore, il risultato può essere esteso a qualsiasi trasformazione irreversibile. *Infatti, l'energia che viene degradata durante una trasformazione e che non può più essere utilizzata per compiere lavoro, è uguale al prodotto della variazione di entropia (positiva!) della trasformazione e la temperatura più bassa tra quelle delle sorgenti coinvolte nel processo.* Come conseguenza, solo in presenza di un processo reversibile, per cui, cioè, $\Delta S = 0$, è possibile ottenere il massimo lavoro.

12.11 Espansione isoterma

Per comprendere meglio il risultato ottenuto nel paragrafo precedente, confrontiamo il lavoro compiuto da n moli di un gas ideale attraverso un'espansione isoterma irreversibile e una reversibile alla temperatura T (figura 12.9).

Espansione irreversibile Partiamo dall'espansione irreversibile. Con riferimento alla figura 12.9 in alto, la variazione di entropia del gas si può calcolare utilizzando la trasformazione isoterma reversibile che unisce A e B :

$$\Delta S_{\text{gas}}^{(\text{irr})} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A},$$

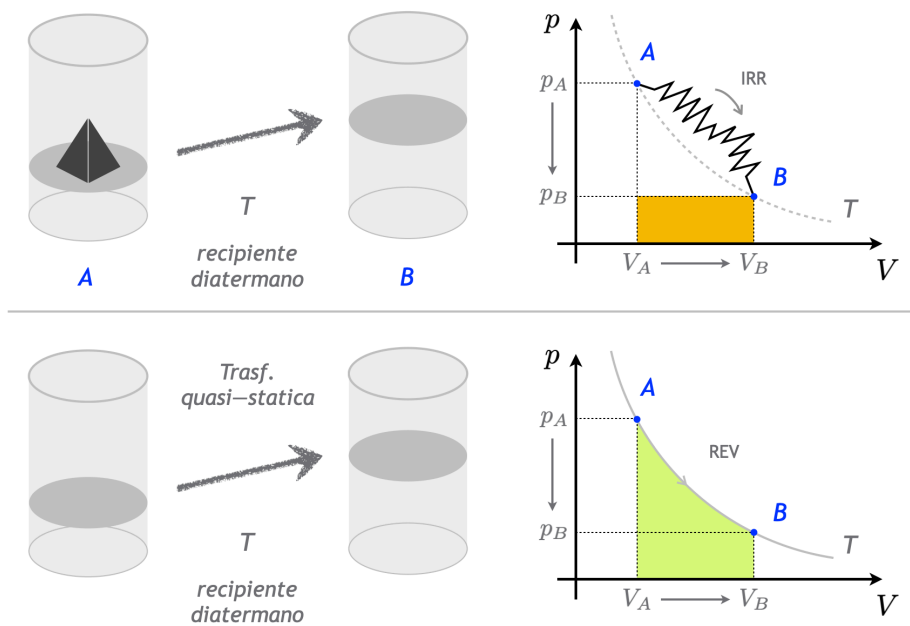


Figura 12.9: (Alto) Espansione isoterma irreversibile: un peso viene rimosso dal pistone di un contenitore diatermano contenente un gas ideale in equilibrio con l'ambiente esterno alla temperatura T che si espande raggiungendo un nuovo equilibrio alla stessa temperatura iniziale. (Basso) Espansione isoterma reversibile: l'espansione isoterma viene realizzata passando da stati di equilibrio. In entrambi i casi la trasformazione è stata rappresentata nel piano di Clapeyron: le aree colorate corrispondono al lavoro compiuto nei due casi.

dove V_A e V_B sono il volume iniziale e finale occupato del gas, rispettivamente. Il lavoro compiuto dal gas si ottiene, invece, considerando quello compiuto contro le forze esterne. Dal momento che la pressione di equilibrio finale p_B è uguale a quella esterna, abbiamo:

$$L_{\text{gas}}^{(\text{irr})} = p_B(V_B - V_A) = nRT \left(1 - \frac{V_A}{V_B} \right).$$

Poiché il calore assorbito dal gas viene fornito dall'ambiente e, per il primo principio, è $Q_{\text{gas}}^{(\text{irr})} = L_{\text{gas}}^{(\text{irr})}$, la corrispondente variazione di entropia dell'ambiente, che si trova alla temperatura T , è:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{amb}}^{(\text{irr})} &= -\frac{Q_{\text{gas}}^{(\text{irr})}}{T} \\ &= nR \left(\frac{V_A}{V_B} - 1 \right). \end{aligned}$$

Quando l'espansione avviene in maniera quasi-statica si ha:

Espansione
reversibile

$$\Delta S_{\text{amb}}^{(\text{rev})} = -\Delta S_{\text{gas}}^{(\text{rev})},$$

dove, chiaramente:

$$\Delta S_{\text{gas}}^{(\text{rev})} = \Delta S_{\text{gas}}^{(\text{irr})} > 0.$$

Per il lavoro, invece, abbiamo:

$$L_{\text{gas}}^{(\text{rev})} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Da quanto ottenuto possiamo scrivere:

$$L_{\text{gas}}^{(\text{irr})} = nRT \left(1 - \frac{V_A}{V_B} \right) = -T \Delta S_{\text{amb}}^{(\text{irr})}$$

e

$$L_{\text{gas}}^{(\text{rev})} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = T \Delta S_{\text{gas}}^{(\text{irr})}.$$

Poiché $L_{\text{gas}}^{(\text{rev})} > L_{\text{gas}}^{(\text{irr})}$, segue che l'energia che non è stata utilizzata per compiere lavoro durante la trasformazione irreversibile è:

$$\Delta E = L_{\text{gas}}^{(\text{rev})} - L_{\text{gas}}^{(\text{irr})} = T \Delta S > 0,$$

dove $\Delta S = \Delta S_{\text{gas}}^{(\text{irr})} + \Delta S_{\text{amb}}^{(\text{irr})}$ è la variazione di entropia dell'universo termodinamico nel caso della trasformazione irreversibile, in accordo con la (12.9).

12.12 L'entropia di un gas ideale

Calcoliamo l'espressione analitica dell'entropia per un gas ideale, per il quale valgono le relazioni differenziali:

$$dU = n c_V dT \quad \text{e} \quad \delta L = p dV = nRT \frac{dV}{V},$$

che, sostituite nella forma differenziale del primo principio $\delta Q = dU + \delta L$, ci porta a scrivere:

$$dS = n c_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Scegliendo come coordinate termodinamiche T e V , l'integrazione ci dà:

$$S(T, V) = n c_V \ln T + nR \ln V + \text{cost.},$$

mentre, se consideriamo T e p come variabili, grazie all'equazione di Clapeyron e alla relazione di Mayer, ricaviamo:

$$S(T, p) = n c_p \ln T - nR \ln p + nR \ln(nR) + \text{cost.}$$

dove entrambe le espressioni sono definite a meno di una costante di integrazione. A questo livello non possiamo dire di più.

Scopriremo nel capitolo 16 che la meccanica statistica insieme alla meccanica quantistica ci permetterà di calcolare l'espressione esatta dell'entropia di un gas ideale, corrispondente all'equazione di Sackur-Tetrode (si veda il paragrafo 16.8), dove la costante di integrazione assume un valore ben definito che ha importanti risvolti fisici.

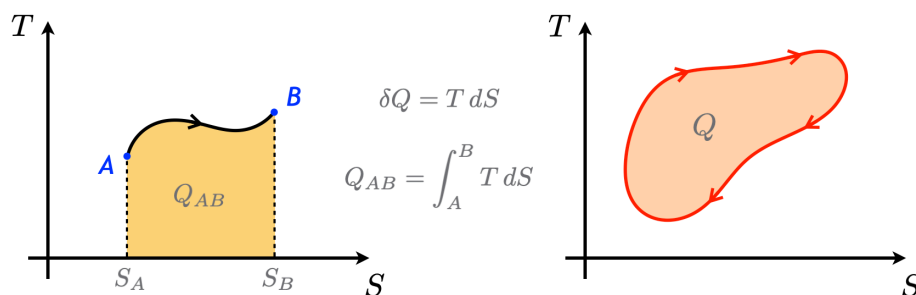


Figura 12.10: Piano di Gibbs o diagramma entropico. In questo piano, l'area sottesa da un trasformazione reversibile (sinistra) o racchiusa da un ciclo (destra) corrisponde al calore scambiato dal sistema con le sorgenti.

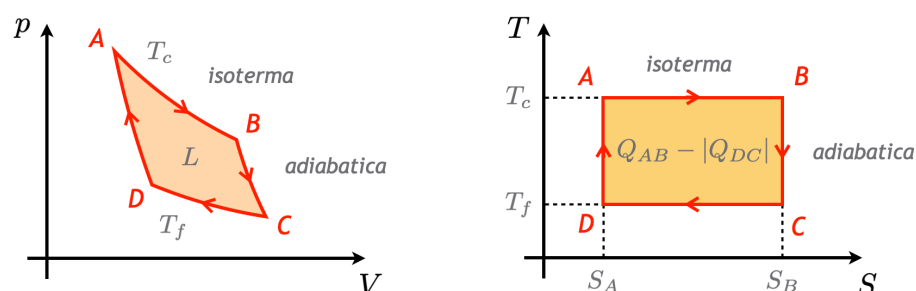


Figura 12.11: Rappresentazione di un ciclo di Carnot nel piano di Clapeyron (sinistra) e nel piano di Gibbs (destra).

12.13 Il piano di Gibbs o diagramma entropico

Dal momento che l'entropia, che abbiamo indicato con S , è una *funzione di stato*, questa quantità può essere scritta come funzione dei parametri termodinamici caratterizzanti un determinato stato:

$$S = S(p, V, T, \dots).$$

In questo modo diventa possibile esprimere qualsiasi parametro termodinamico in funzione dell'entropia stessa che risulta essere un **parametro di stato estensivo**. Se lo stato di un sistema può essere rappresentato da due soli parametri, come, ad esempio, per un gas, si possono scegliere come coordinate termodinamiche S e T e al posto del piano di Clapeyron si considera il cosiddetto **piano di Gibbs** o **diagramma entropico**.

La figura 12.10 mostra la rappresentazione di una trasformazione reversibile e di un ciclo termodinamico nel piano di Gibbs, dove il significato dell'area sottesa dalla trasformazione o racchiusa dal ciclo rappresenta il calore scambiato dal sistema con le sorgenti.

È istruttivo rappresentare il ciclo di Carnot nel piano di Gibbs, come illustrato in figura 12.11, dove, per comodità, abbiamo riportato anche la sua rappresentazione nel piano di Clapeyron. Ricordando che $L = Q_{AB} - |Q_{CD}|$ si ricava subito l'equivalenza $L = (T_c - T_f)\Delta S$ con $\Delta S = S_B - S_A$.

L'entropia è un parametro di stato estensivo
Piano di Gibbs (diagramma entropico)

Un'ultima osservazione è necessaria. Mentre nel piano di Clapeyron ad ogni punto (V, p) corrisponde *uno e un solo stato*, nel piano di Gibbs questo non è più vero perché l'entropia è definita a meno di una costante di integrazione.

12.14 Ampliare l'orizzonte

Dopo questa lunga discussione sull'entropia, riassumiamo alcuni aspetti che riguardano quanto abbiamo visto fino ad ora. Il primo principio, introducendo il concetto di energia interna, **identifica i cambiamenti permessi**, affermando che *una trasformazione è permessa solo se l'energia totale dell'universo rimane costante*. Il secondo principio, invece, ci porta naturalmente ad introdurre il concetto di entropia e, così facendo, **identifica i cambiamenti spontanei** tra quelli permessi, richiedendo che *una trasformazione è spontanea solo se l'entropia totale dell'universo aumenta*.

Per andare oltre nella comprensione dell'entropia occorre abbandonare il mondo delle macchine termiche, quello macroscopico, e passare alla descrizione microscopica, a cui accenneremo nel prossimo paragrafo e approfondiremo nel capitolo 16. Così facendo diventa chiaro il significato profondo dell'entropia che appare come una **misura del disordine** di un sistema. Per ora possiamo dire in generale che la “macchina a vapore” è una forma astratta di dispositivo che genera un moto organizzato, un lavoro coordinato, sfruttando la dissipazione dell'energia, ovvero l'energia termica, caotica. Per questo motivo, una macchina termica può essere schematizzata in termini astratti come un sistema che:

- *assorbe calore* e, quindi, *energia caotica*, da una sorgente causandone una *diminuzione di entropia*;
- *compie un lavoro coordinato*;
- *cede una parte del calore* assorbito ad una sorgente a temperatura inferiore, causandone un *aumento di entropia* che deve almeno bilanciare la diminuzione di quella della prima sorgente.

Anche noi, per così dire, siamo delle “macchine termiche”, ma per fortuna *anche* molto di più. D'altra parte, in un certo senso quel “di più” è una conseguenza del primo e, soprattutto, del secondo principio della termodinamica, che descrivono tutti i processi che avvengono nel corpo umano, tra cui anche quelli che avvengono nel nostro cervello.

Arrivati a questo punto vorrei riportare una citazione da uno dei libri che ha ispirato queste lezioni, andando oltre le formule e i concetti fisico-matematici. Vi invito, così, ad assaporarne le singole parole con il “gusto” che avete imparato a distinguere dopo aver letto (e fatto vostro!) fino a qui. Scrive, Peter Atkins, nel suo *Le regole del gioco* (Zanichelli):

«E quella grande macchina a vapore che sta in cielo, il Sole, è una delle più grandi fonti di creazione. Viviamo tutti grazie alla dissipazione spontanea della sua energia, e vivendo spargiamo disordine nell'ambiente che ci circonda, senza il quale non potremmo sopravvivere.

Il poeta inglese John Donne nella sua diciassettesima meditazione ha formulato inconsapevolmente una versione del secondo principio, quando ha scritto – due secoli prima di Carnot, Joule, Kelvin e Clausius – che nessun uomo è un'isola.»

A voi meditare su questo pensiero.

12.15 Entropia e disordine

Mentre rovistavo in un cassetto, ho trovato un vecchio mazzo di carte usato e riusato per chissà quanti giochi e... c'erano anche tutte le 52 carte! Probabilmente, se vi dicessi che le carte non erano in *ordine*, questo non vi stupirebbe più di tanto. Ordine

Se non vi siete fatti domande particolari, dopo questo inizio del paragrafo, significa che ho scelto l'esempio giusto. Credo anche che quando ho usato il termine "ordine" voi abbiate pensato alle carte disposte dall'asso al re in gruppi di 13 in accordo al seme. Non ho dovuto specificare di che "ordine" stessi parlando. Tuttavia, ciò che in questo caso noi chiamiamo comunemente "ordine" è una **configurazione eccezionale**, poco probabile. Nel caso del nostro mazzo di carte, si tratta di una delle $52! \approx 10^{68}$ possibili configurazioni del mazzo. Noi intendiamo per "ordinata" *solo una* di queste.

Torniamo alla termodinamica. Studiando l'energia media dei costituenti microscopici di un gas abbiamo già dato un'interpretazione dei parametri termodinamici macroscopici (si veda il capitolo 5). Tutto questo è legato al primo principio. Ora faremo un passo ulteriore e, utilizzando il secondo principio, che è invece connesso all'evoluzione dei sistemi isolati compatibilmente con una data energia fissata, metteremo in luce che tali sistemi evolvono verso una configurazione in cui l'**entropia è massima**. La nostra conclusione, che anticipo, sarà che *a parità di energia, ogni sistema tende a raggiungere spontaneamente quella configurazione cui corrisponde il massimo disordine*. E formalizzeremo dal punto di vista matematico questa conclusione. Disordine

12.15.1 Microstati e probabilità termodinamica

Nella figura 12.12 abbiamo rappresentato una versione schematica dell'espansione libera di un gas dal punto di vista microscopico, rappresentando le N molecole del gas. Potete anche immaginare un recipiente diviso in due comparti da una linea immaginaria in cui si versano casualmente N palline in un solo comparto (quello di sinistra, in figura). Le palline saranno libere di muoversi e, una volta raggiunta la quiete, ci si aspetta che una parte di esse,

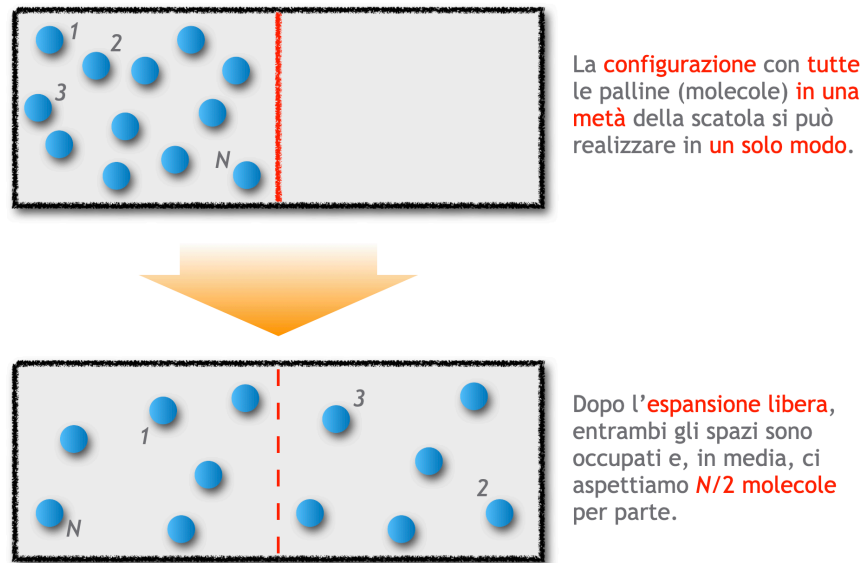


Figura 12.12: Espansione libera di un gas. (Sopra) Inizialmente tutte le N molecole, rappresentate come palline, sono contenute nella parte sinistra del contenitore. (Sotto) Rimosso il setto, dopo l'espansione, ci si aspetta che le molecole si dividano equamente tra la parte destra e sinistra del contenitore.

più o meno la metà, si trovi anche nel comparto di destra. Lo stesso scenario si verifica per l'espansione libera di un gas (qui, però, le molecole non si fermeranno): prima le molecole sono contenute in un solo scomparto (figura 12.12 in alto) e, dopo aver tolto il setto e raggiunto l'equilibrio, ci saranno *più o meno* la metà delle molecole in ogni comparto.

Probabilità Questo "*più o meno*" è legato alla **probabilità** che si verifichi una determinata configurazione finale che, a sua volta, è riconducibile al numero di modi, detti **microstati**, in cui un dato stato macroscopico può essere realizzato. Nel caso del mazzo di carte, la probabilità di avere la disposizione ordinata è $1/52!$, quindi molto poco probabile... a meno che la avessimo realizzata noi di proposito, compiendo lavoro, ma allora il sistema non sarebbe stato isolato!

Considerando l'espansione libera di un gas di N molecole, calcoliamo ora il numero di modi (microstati) in cui possiamo disporre in un comparto n molecole scelte a caso e nell'altro le $N - n$ rimanenti. Per fare questo, dobbiamo calcolare il numero di possibilità con cui possiamo scegliere $n < N$ molecole. Chiaramente, la prima può essere scelta tra tutte le N molecole, la seconda tra le rimanenti $N - 1$ e così via, fino all'ultima, che potrà essere scelta tra le $N - n + 1$ rimanenti. Il numero totale, dato da:

$$N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!},$$

Combinazioni semplici corrisponde al numero di **combinazioni semplici** in cui, appunto, si possono disporre n oggetti scelti a caso tra gli N iniziali. Tuttavia, così facendo ogni combinazione compare $n!$ volte, ovvero il numero di disposizioni con

gli stessi n elementi ma con ordine differente. In definitiva, il numero effettivo W di **microstati** che realizzano lo stesso stato macroscopico è detto **probabilità termodinamica** e risulta essere:

Probabilità
termodinamica

$$W = \frac{1}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n}. \quad (12.10)$$

Se assumiamo, per comodità, N pari, la (12.10) ha un **massimo** per $n = N/2$, infatti è simmetrica e vale 1 per i valori estremi $n = 0$ e $n = N$. Inoltre, nel limite $N \gg 1$, si ha

$$\frac{1}{n!(N-n)!} \approx \frac{2^N}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(n-N/2)^2}{2\sigma^2}\right]$$

che, a parte il fattore 2^N , è una distribuzione Gaussiana con media $N/2$ e deviazione standard $\sigma = \sqrt{N}/2$. Osserviamo che 2^N corrisponde al numero complessivo di modi (combinazioni) in cui possiamo dividere le N molecole (distinguibili) nei due comparti, infatti:

$$\sum_{n=1}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} = 2^N.$$

Quanto ottenuto sembra indicare che lo stato finale del gas dopo l'espansione, con il gas uniformemente distribuito nel contenitore (metà delle particelle del gas a destra e metà a sinistra), risulta essere anche quella che può essere realizzata con il **maggior numero di microstati**. Al contrario, la configurazione con il gas che occupa, senza il setto, solo una parte del contenitore si realizza solo con un unico microstato sui 2^N possibili.

Riassumendo, un sistema isolato evolve spontaneamente verso stati a entropia maggiore e, una volta raggiunto il massimo dell'entropia, si ha l'equilibrio termodinamico. Dall'esempio studiato sopra possiamo anche affermare che lo stato di equilibrio corrisponde allo stato con massima probabilità termodinamica, ovvero quello stato che ha più microstati che lo realizzano.

Possiamo, quindi, supporre che lo **stato di equilibrio** di un sistema sia quello con **probabilità massima**, assegnata una data energia.

12.15.2 L'equazione di Boltzmann

Ludwig Boltzmann ha dimostrato che la probabilità termodinamica W di uno stato di un sistema è connessa alla sua entropia S tramite una semplice relazione. In questo luogo assumeremo che tale relazione funzionale esista e sia del tipo

$$S = S(W), \quad (12.11)$$

e ne ricaveremo l'espressione analitica utilizzando l'additività dell'entropia.

Lo scenario che utilizzeremo è schematizzato in figura 12.13. Un sistema isolato è composto da due sottosistemi non interagenti e in equilibrio se presi

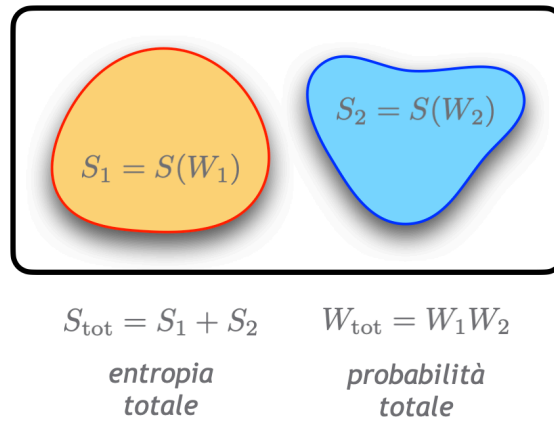


Figura 12.13: Per un sistema isolato, composto da due sottosistemi non interagenti e in equilibrio se presi singolarmente, l'entropia totale è data dalla somma delle singole entropie. La probabilità termodinamica W_{tot} con cui si può realizzare lo stato del sistema complessivo è invece ottenibile come prodotto delle probabilità W_1 e W_2 dei singoli sottosistemi.

singolarmente, con entropia S_1 e S_2 , rispettivamente. L'entropia totale è data dalla somma delle singole entropie:

$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2,$$

per via dell'additività dell'entropia. D'altra parte, se W_1 e W_2 indicano le probabilità dei sottosistemi, la probabilità totale è ottenibile come il loro prodotto, cioè:

$$W_{\text{tot}} = W_1 W_2,$$

che corrisponde al numero complessivo di microstati che realizza lo stato macroscopico. Questo, però, significa che dalla (12.11) segue:

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} &= S(W_{\text{tot}}) \\ &= S(W_1 W_2) \\ &= S(W_1) + S(W_2). \end{aligned}$$

La funzione che stiamo cercando deve perciò soddisfare la proprietà:

$$S(xy) = S(x) + S(y),$$

che, ponendo $y = 1 + \epsilon$ con $\epsilon \geq 0$, si riscrive come:

$$S(x + x\epsilon) = S(x) + S(1 + \epsilon).$$

Sviluppiamo in serie di Taylor entrambi i membri della relazione precedente e fermandoci al primo ordine in ϵ :

$$S(x) + S'(x)x\epsilon = S(x) + S(1) + S'(1)\epsilon \quad \text{con} \quad S'(x) = \frac{dS(x)}{dx}$$

o, semplificando:

$$S'(x) x \epsilon = S(1) + S'(1) \epsilon.$$

Ponendo $\epsilon = 0$ ricaviamo che deve essere $S(1) = 0$, da cui si ha:

$$S'(x) x = \mathcal{C} \quad \Rightarrow \quad S(x) = \mathcal{C} \ln x,$$

dove $\mathcal{C} = S'(1)$ e la costante di integrazione è nulla per la richiesta $S(1) = 0$. Quest'ultima condizione, come vedremo nel capitolo 13, è legata al terzo principio della termodinamica: in sistemi per cui nel limite $T \rightarrow 0$ esiste un solo stato di equilibrio termodinamico, $W = 1$, l'entropia si deve annullare.

Abbiamo dunque ottenuto:

$$S(W) = \mathcal{C} \ln W.$$

Per ricavare il valore di \mathcal{C} consideriamo un processo di cui sappiamo calcolare esplicitamente sia la variazione di entropia sia il *rapporto* tra le probabilità: l'espansione libera di un gas.

La variazione di entropia di un gas ideale che si espande liberamente partendo da un volume V_A e raggiungendo un volume finale V_B è stata calcolata nel paragrafo 12.7. In funzione del numero di molecole N del gas e ponendo per comodità $V_B = 2V_A$, si ottiene:

$$\Delta S = N k_B \ln 2. \quad (12.12)$$

Se assumiamo le **molecole distinguibili**, le probabilità degli stati iniziale e finale sono date dalla (12.10) con $n = N$ per lo stato iniziale (tutte le molecole nel volume V_A) e $n = N/2$ per quello finale (lo stato più probabile è quello in cui solo la metà delle molecole è rimasto nel volume iniziale, pari a metà del volume finale). In questo modo si ha:

$$W_A = 1 \quad \text{e} \quad W_B = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!},$$

da cui segue:

$$\Delta S = \mathcal{C} \ln \left(\frac{W_B}{W_A} \right) \quad (12.13)$$

$$= \mathcal{C} \left\{ \ln(N!) - 2 \ln \left[\left(\frac{N}{2} \right)! \right] \right\} \approx N \mathcal{C} \ln 2 \quad (12.14)$$

dove, nel limite $x \gg 1$, abbiamo posto $\ln x! \approx x \ln x - x$. Se, infine, confrontiamo le due espressioni (12.12) e (12.14), concludiamo che $\mathcal{C} = k_B$. In realtà, è stato Max Planck a determinare \mathcal{C} e a identificarla con k_B , anche se la costante è stata intitolata a Boltzmann per i suoi meriti nella termodinamica statistica.

Equazione di Boltzmann Abbiamo così trovato il legame tra l'entropia S di uno stato e la sua probabilità termodinamica W , chiamata **equazione di Boltzmann**:

$$S = k_B \ln W.$$

Osserviamo, come fa anche Enrico Fermi,⁴ che nella nostra analisi non abbiamo *dimostrato* l'equazione di Boltzmann, ma abbiamo ammesso come plausibile una relazione funzionale tra entropia e probabilità e ne abbiamo ricavato l'espressione analitica. Nel nostro calcolo abbiamo inoltre considerato il rapporto tra le probabilità termodinamiche, il che è evidente nella (12.13). Questo ci ha evitato di calcolare il numero *assoluto* W relativo ad uno stato. Infatti, spostando ogni singola molecola nello spazio o cambiandone la velocità si ottiene un nuovo stato da aggiungere al conteggio e troveremmo, in tal modo, un valore... infinito! Si tratta di un problema di principio. Come vedremo nel capitolo 16, Boltzmann ha risolto il problema passando allo **spazio delle fasi** (lo spazio delle coordinate e delle velocità) e lo ha diviso in cellette elementari. In questo modo gli stati microscopici con molecole nelle stesse cellette sono equivalenti, risolvendo così la questione di principio del calcolo di matematico di W .

Nel capitolo 19 vedremo come Planck, nel tentativo di descrivere la radiazione di corpo nero, seguirà una strada simile a quella di Boltzmann. Tuttavia, si scontrerà con il quanto d'azione, mostrando che il *volume* delle cellette in cui viene diviso lo spazio delle fasi non può essere scelto piccolo a piacere, ma ha un volume fissato pari a h^3 , con h costante di Planck.

⁴E. Fermi, *Termodinamica* (Bollati Boringhieri).

Il teorema di Nernst: il terzo principio

L'ENTROPIA È uno strumento fondamentale per studiare e comprendere il mondo che ci circonda. Da una parte ci permette di capire il perché una macchina termica necessita di una sorgente fredda o, come talvolta si dice, un *pozzo di entropia*; dall'altra definisce la freccia del tempo. In questi casi, però, entrano sempre in gioco delle *differenze* di entropia tra stati di un sistema e la costante additiva *arbitraria* che compare nella definizione di entropia data nelle pagine precedenti non ha alcun effetto sui risultati ottenuti. Tuttavia, il valore effettivo dell'entropia è di fondamentale importanza per descrivere determinati fenomeni fisici come, ad esempio, il comportamento del calore specifico dei solidi a bassa temperatura. Questo capitolo ci introdurrà al cosiddetto teorema di Nernst, che afferma, appunto, l'esistenza di un valore *assoluto* per l'entropia.

13.1 La costante dell'entropia

L'entropia di un sistema che si trova nello stato A è stata introdotta nel paragrafo 12.2 partendo da uno stato di riferimento O , ovvero:

$$S(A) = \int_O^A \frac{\delta Q}{T} + S(O),$$

dove l'integrale è calcolato lungo una qualsiasi trasformazione *reversibile* da O ad A e abbiamo messo in evidenza l'entropia $S(O)$ dello stato di riferimento. L'arbitrarietà dello stato di riferimento, fa sì che l'entropia risulti

definita a meno di una costante additiva arbitraria che avevamo posto uguale a zero. Per giustificare una tale scelta avevamo osservato che, in genere, vengono calcolate *variazioni* di entropia e l'eventuale contributo dello stato di riferimento si cancellava (si veda il paragrafo 12.2).

Più in dettaglio, quest'ultima osservazione rende la definizione data sopra indipendente dal particolare stato di riferimento scelto *per un sistema fissato*. Se, però, cambiamo il sistema, il valore dello stato di riferimento potrebbe cambiare. Per essere più chiari, consideriamo dell'acqua che passa allo stato solido (ghiaccio) attraverso una trasformazione reversibile: chi garantisce che l'entropia dell'acqua e quella del ghiaccio abbiano lo stesso valore per un dato stato di riferimento comune, cioè *fissati determinati parametri termodinamici*?

Per quanto detto, sarebbe opportuno non solo avere uno stato di riferimento a cui attribuire entropia nulla, ma anche che tale stato sia lo stesso per *tutti* i sistemi termodinamici. Walther Nernst si interessò al problema studiando il calore specifico di molti solidi cristallini a bassissima temperatura, concludendo che "*Tutti i processi che si verificano in un sistema cristallino omogeneo puro allo zero assoluto avvengono ad entropia costante*", cioè con variazione di entropia nulla.

Ulteriori evidenze sperimentali, dovute a Franz Simon e risalenti al 1927, hanno permesso di estendere le considerazioni di Nernst a tutti i sistemi condensati. Possiamo quindi enunciare il **terzo principio della termodinamica**, che, in realtà, è un vero e proprio teorema, detto **teorema di Nernst**, che si dimostra partendo dal secondo principio:

Teorema di Nernst

TERZO PRINCIPIO (Nernst-Simon)

Tutti i processi che si verificano in un sistema condensato in prossimità dello zero assoluto avvengono ad entropia costante.

Possiamo anche dire che l'entropia di un dato sistema allo zero assoluto *può* essere sempre posta uguale a zero. Infatti, tutti i possibili stati di tale sistema hanno la stessa entropia per $T \rightarrow 0$. Per questa ragione diventa lecito scegliere uno di questi stati come riferimento per tutti gli altri e, quindi, porre la sua entropia uguale a zero, come avevamo fatto nel paragrafo 12.2.

Planck non tardò molto a dimostrare non solo che l'entropia rimane costante per tali processi, ma anche che *tale valore* è pari zero per ogni sistema *in equilibrio*:

TERZO PRINCIPIO (Planck)

Per ogni sistema in equilibrio, l'entropia diventa nulla quando la temperatura si avvicina allo zero assoluto: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

Noi non ci addentreremo nelle dimostrazioni del teorema di Nernst, ma vedremo che esso deve essere valido e le sue previsioni sono confermate dalla Natura.

Innanzitutto, il fatto che l'entropia di un sistema in equilibrio si annulli allo zero assoluto, diventa chiaro se si considera l'approccio statistico di Boltzmann, discusso nel paragrafo 12.15, che lega l'entropia al disordine di un sistema termodinamico. Al diminuire della temperatura l'energia di un sistema tende al suo minimo, con una corrispondente diminuzione dell'agitazione termica, un aumento dell'ordine e, di conseguenza, una diminuzione dell'entropia. Ma qual è il valore minimo?

Entropia e disordine

Quando abbiamo introdotto l'equazione di Boltzmann, avevamo ottenuto (si veda il paragrafo 12.15):

$$S(W) = k_B \ln W,$$

da cui osserviamo che se per $T \rightarrow 0$ si ha un solo stato di equilibrio termodinamico, $W = 1$, l'entropia si annulla. Per dirla alla Kelvin «allo zero assoluto i gradi di libertà di tutte le molecole sono "congelati"».

Sottolineiamo che l'enunciato del terzo principio nella formulazione di Planck ($\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$) richiede che il sistema si trovi in *equilibrio termodinamico* per $T \rightarrow 0$, situazione che si verifica in moltissimi casi. Tuttavia esistono dei sistemi in cui non si raggiunge uno stato di equilibrio termodinamico interno per temperature che si avvicinano allo zero assoluto: ne sono esempio il vetro di silice, il vetro di spin e alcuni solidi molecolari, come il monossido di carbonio (CO) e l'acqua (H₂O), dove troviamo un'entropia residua $S_0 > 0$ quando $T \rightarrow 0$. Nel caso del monossido di carbonio, ad esempio, ogni molecola può adottare due orientazioni nel solido cristallino, C≡O oppure O≡C, che porta ad un'entropia residua vicina a $S_0 = Nk_B \ln 2$, essendo 2^N le possibili configurazioni di N molecole. Questi risultati, tuttavia, non sono in contrasto con l'enunciato del terzo principio nella formulazione di Nernst-Simon.

Entropia residua

13.2 Il calore specifico dei solidi

Supponiamo di avere un solido di massa m con calore specifico a pressione costante $c_p(T)$, dove abbiamo messo in evidenza la dipendenza dalla temperatura, e di portarlo dallo zero assoluto ad una temperatura $T_0 > 0$. La variazione di entropia associata a questa trasformazione è data da:

$$\Delta S(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{m c_p(T) dT}{T},$$

essendo $\delta Q = m c_p(T) dT$. È chiaro che se fosse $c_p(0) \neq 0$ allora l'integrale divergerebbe per $T_0 \rightarrow 0$, portando ad un risultato non fisico e, soprattutto, in contraddizione con le osservazioni sperimentali per cui a basse temperature si ha $c_p(T) \propto T^3$, in accordo con il **modello di Debye** (cfr. figura 8.3).

Ed ecco che deve essere

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p(T) = 0,$$

da cui, in questo limite, si ha anche $\Delta S(T) \rightarrow 0$, come richiesto dal teorema di Nernst.

13.3 L'irraggiungibilità dello zero assoluto

Un'altra conseguenza del terzo principio è che non è possibile raggiungere lo zero assoluto con un **numero finito di trasformazioni** o, se si vuole, come suonava anche la formulazione "classica" di Nernst:

TERZO PRINCIPIO (Nernst)

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 trasformazioni termodinamiche.

Per vedere, per così dire, all'opera questo enunciato, consideriamo una trasformazione isobara di un gas ideale, per cui l'entropia è data da (si veda il paragrafo 12.12):

$$S(T) = n c_p \ln T + \text{cost.}$$

Seguendo un approccio semplificato, assumiamo (molto grossolanamente, sic!) che in prossimità dello zero assoluto il gas rimanga tale (affermazione non vera...) e che il suo calore specifico c_p non dipenda dalla temperatura (in realtà, in tale regione, c_p varia fortemente in funzione di T). Per questa via otterremo dei risultati non rigorosamente esatti, ma che ci permetteranno comunque di trarre alcune deduzioni. L'espressione precedente mostra che, per un gas ideale, l'entropia ha una dipendenza logaritmica dalla temperatura. La temperatura, quindi, dipenderà esponenzialmente dall'entropia e, tenendo conto del terzo principio per cui $S \rightarrow 0$ se $T \rightarrow 0$, possiamo scrivere:

$$T(S) \approx A (e^S - 1),$$

dove il fattore A dipenderà dalla pressione p del gas, maggiore è p più grande è A .

Abbiamo visto come il ciclo di Carnot sia quello dotato di rendimento massimo tra i cicli che lavorano tra le medesime temperature estreme. Per questo motivo, al fine di diminuire la temperatura del nostro sistema procederemo come segue, considerando delle trasformazioni isoterme e adiabatiche che permettono di diminuire via via l'entropia del gas. La parte sinistra della figura 13.1 riporta due isobare per $p_1 > p_2$ nel piano di Gibbs. Partendo dallo stato di equilibrio A , rappresentato in figura, eseguiamo una trasformazione isoterma reversibile $A \rightarrow B$ a temperatura T_1 (si veda la parte destra

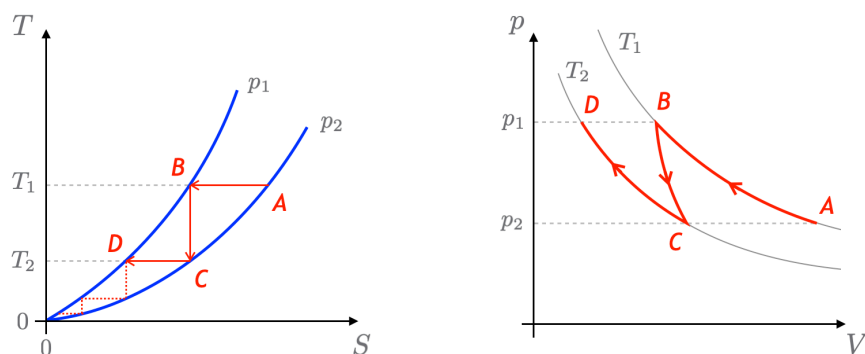


Figura 13.1: (Sinistra) Le linee blu rappresentano due trasformazioni isobare nel piano di Gibbs per le pressioni $p_1 > p_2$ mentre le linee rosse indicano delle trasformazioni isoterme (linee orizzontali) o adiabatiche (linee verticali). (Destra) Rappresentazione nel piano di Clapeyron delle trasformazioni indicate nella parte sinistra della figura.

della figura 13.1) che ci porta nello stato B . Il calore Q_{AB} ceduto dal sistema sarà:

$$Q_{AB} = T_1(S_B - S_A) < 0,$$

dove S_A e S_B indicano i valori dell'entropia negli stati A e B , rispettivamente. Ora, con una trasformazione adiabatica reversibile $B \rightarrow C$ ci spostiamo nello stato C , a pressione p_2 e temperatura $T_2 < T_1$, mentre l'entropia del sistema non è cambiata. A questo punto una nuova isoterma a T_2 ci riporta alla pressione p_1 con il gas che cede il calore:

$$Q_{CD} = T_2(S_D - S_C) < 0.$$

Dalla figura è chiaro che $|Q_{CD}| < |Q_{AB}|$: il gas ha ceduto meno calore rispetto alla prima isoterma. Procedendo in questo modo, alternando, cioè, isoterme e adiabatiche, si potrebbe pensare di raggiungere lo zero assoluto grazie alla sottrazione di calore. Tuttavia, ad ogni isoterma successiva il calore ceduto dal sistema diventa via via sempre minore al diminuire della temperatura cosicché, in definitiva, non è possibile raggiungere lo zero assoluto con un numero finito di trasformazioni! Questo è proprio quello che recita l'enunciato di Nernst del terzo principio.

Per convincerci di quest'ultimo fatto, supponiamo, per assurdo, che sia possibile raggiungere lo zero assoluto con il processo appena descritto dopo un numero finito di trasformazioni. Questo significa che passeremo da un certo stato, che indichiamo con K a $T_K \neq 0$, allo stato O corrispondente a $T = 0$ attraverso una qualche trasformazione adiabatica, per cui deve valere:

$$S(0) - S(T_K) = 0.$$

D'altra parte, per il terzo principio $S(0) = 0$ (in quanto siamo allo zero assoluto), il che implica anche $S(T_K) = 0$. Ma l'entropia dello stato K si

ottiene anche come:

$$S(T_K) = \int_0^{T_K} \frac{n c(T) dT}{T} \neq 0$$

dove $c(T) \geq 0$ è il calore specifico associato alla trasformazione del gas¹ per andare dallo zero assoluto a T_K . Siamo quindi arrivati all'assurdo!

13.4 Stagno bianco e stagno grigio

Il valore assoluto dell'entropia per $T = 0$ è davvero lo stesso per tutti i sistemi termodinamici? In questo paragrafo consideriamo due forme allotropiche dello stagno, che possiamo assumere come due sistemi differenti. Lo *stagno bianco* è stabile per temperature superiori a $T_0 = 13.2^\circ\text{C}$ (286.4 K) ed è instabile per temperature inferiori; lo *stagno grigio*, invece, è stabile per temperature inferiori a T_0 . Mentre lo stagno bianco appare metallico e compatto, quello grigio è farinoso e si sgretola. Quando lo stagno bianco, solido, viene raffreddato si riconverte molto lentamente nella forma grigia, sgretolandosi. Questo fenomeno è noto come *peste dello stagno*.

La variazione di entropia $S_B(T_0) - S_G(T_0)$ tra le due forme allotropiche alla temperatura T_0 si misura sperimentalmente, partendo dalla cosiddetta entalpia di transizione, ovvero il calore Q ceduto dallo stagno all'ambiente durante la transizione (irreversibile), che avviene alla temperatura costante T_0 :

$$S_B(T_0) - S_G(T_0) = \int_G^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_0}.$$

Applicando il terzo principio, ponendo, cioè, $S_B(0) = S_G(0) = 0$ per entrambi i sistemi termodinamici, si ottiene per una mole di sostanza:

$$S_B(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{\delta Q}{T} = 51.5 \text{ J K}^{-1} \quad \text{e} \quad S_G(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{\delta Q}{T} = 44.1 \text{ J K}^{-1},$$

da cui ricaviamo:

$$Q = 2.12 \text{ kJ},$$

in accordo con i dati sperimentali.

¹Il calore specifico, che avvicinandosi allo zero assoluto ha una forte dipendenza da T , deve essere positivo perché per passare dallo zero assoluto a $T_K > 0$ il gas deve necessariamente assorbire calore.

I gas reali

STUDIARE I GAS ideali ci ha permesso di mettere in luce gli aspetti fondamentali della termodinamica, dal primo principio fino al teorema di Nernst, passando dal secondo principio. Se la sua pressione è sufficientemente bassa e la temperatura relativamente alta, anche un gas *reale* si comporta, con buona approssimazione, come un gas ideale. Questo, in effetti, ha permesso a Joule di eseguire le sue esperienze sull'espansione libera di un gas. Tuttavia, un gas reale manifesta una fenomenologia più ricca, per così dire, di un gas perfetto. Ad esempio, per una data temperatura può accadere che la compressione del gas porti alla sua *condensazione* ottenendo un sistema *non omogeneo* in equilibrio termodinamico in cui lo stato gassoso (vapore) e quello liquido coesistono. È arrivato, quindi, il momento di abbandonare alcune assunzioni fatte per i gas ideali e addentrarci un po' nel mondo dei gas reali che qui descriveremo con il modello proposto da van der Waals.

14.1 Sistemi nel piano di Clapeyron

Quando lo stato di un sistema è rappresentabile nel piano p - V di Clapeyron, possiamo descriverlo utilizzando due qualunque delle variabili termodinamiche a scelta tra p , V e T .

Se, come prima scelta, consideriamo il volume e la temperatura, in generale l'energia interna sarà una loro funzione, $U(V, T)$, e il primo principio nella sua forma differenziale, $\delta Q = dU + p dV$, ci porta a scrivere:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV,$$

da cui è immediato ricavare il differenziale dell'entropia:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \\ &= A(V, T) dT + B(V, T) dV, \end{aligned}$$

dove:

$$\begin{aligned} A(V, T) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} B(V, T) &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \end{aligned}$$

Poiché l'entropia è una funzione di stato dS è un *differenziale esatto* e, per il teorema di Schwartz, deve valere:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \Rightarrow \frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial B}{\partial T},$$

Equazione che, esplicitamente, ci dà la cosiddetta **equazione dell'energia** dell'energia:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (14.1)$$

Procedendo in maniera analoga, se consideriamo come variabili termodinamiche p e T si ottiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

mentre considerando V e p giungiamo alla relazione:

$$T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

I risultati che abbiamo ottenuto dal calcolo differenziale ci saranno utili per descrivere il comportamento dei gas reali.

14.2 Isoterme di un gas reale

Consideriamo un contenitore chiuso da un pistone riempito parzialmente di un liquido e del suo vapore (detto vapore saturo), come rappresentato nella parte sinistra della figura 14.1. Dal punto di vista fisico, le molecole del liquido hanno delle energie cinetiche distribuite in accordo alla legge di Maxwell-Boltzmann, che abbiamo ricavato nel capitolo 5 per un gas, ma che si applica a tutti i sistemi che obbediscono alla fisica classica.

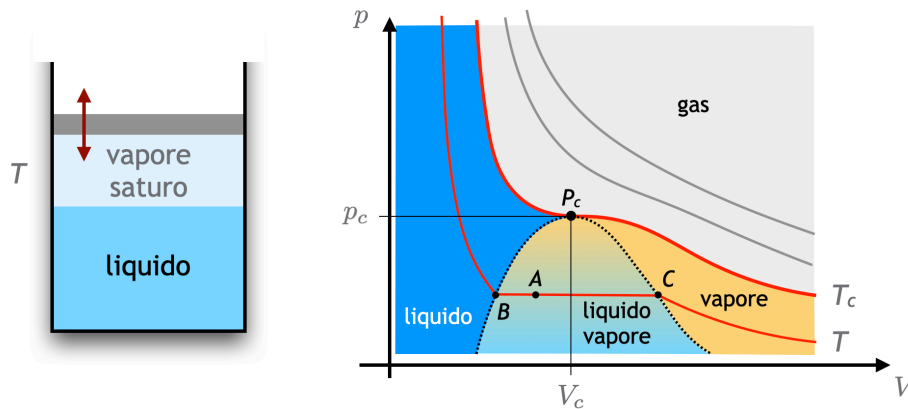


Figura 14.1: Isotherme di Andrews per un gas reale e diagramma di fase. La linea tratteggiata indica la campana di Andrews e P_c è il punto critico.

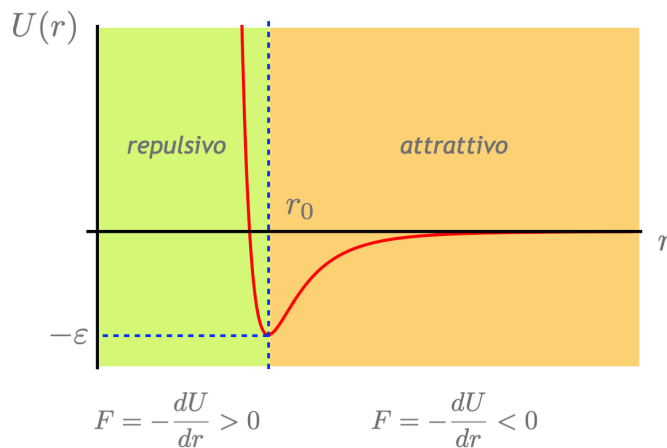


Figura 14.2: Andamento del potenziale di Lennard–Jones utilizzato per descrivere l’interazione tra atomi e molecole in funzione della loro distanza r . Per $r > r_0$ il potenziale è attrattivo, per $r < r_0$ è invece repulsivo.

Come discuteremo più in dettaglio nei prossimi paragrafi, le molecole di una sostanza interagiscono con una forza che si può assumere centrale e conservativa essendo riconducibile ad effetti elettromagnetici di dipolo e ad altri di origine quantistica. Questa forza è solitamente descritta dal **potenziale di Lennard–Jones**:

Potenziale di Lennard–Jones

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

dove r è la distanza tra due molecole, r_0 una lunghezza caratteristica e ε una costante opportuna. L’andamento del potenziale è riportato in figura 14.2. Il primo termine, di origine quantistica, diventa importante a piccole distanze, $r < r_0$, per cui si ha una forza risultante repulsiva, mentre quando $r > r_0$ le molecole tendono ad attrarsi a causa del secondo termine che deriva dal campo di dipolo elettrico indotto. Nel caso di un liquido può accadere che l’energia cinetica di una molecola sia sufficiente per superare la barriera fre-

nante dovuta alle forze attrattive. Se questo si verifica, la molecola può uscire nello spazio esterno e il liquido evapora.

Torniamo al nostro recipiente chiuso da un pistone. All'equilibrio termodinamico ad una data temperatura si raggiungerà una condizione in cui parte delle molecole del liquido saranno diventate **vapore**¹ e avranno occupato la parte compresa tra la superficie del liquido e quella del pistone (qui assumiamo che non ci sia aria tra la superficie del liquido e il pistone, ma solo il vapore associato al liquido stesso). Indichiamo, ad esempio, con A lo stato del sistema in queste condizioni come rappresentato nella parte destra della figura 14.1.

Supponiamo di comprimere il pistone in modo da eseguire sul gas una compressione isoterma reversibile. Quello che si osserva è che la pressione non varia: al diminuire del volume a temperatura costante parte delle molecole del vapore ritornano a far parte del liquido. Questo fatto è rappresentato nel piano di Clapeyron dal tratto orizzontale $A \rightarrow B$ della curva più bassa, in cui chiaramente il valore della pressione, detto **tensione di vapore saturo**, non varia: l'isoterma risulta essere anche isobara. Diminuendo ulteriormente il volume si arriverà al punto detto di **tutto liquido**, indicato con B in figura, in cui tutto il vapore è diventato liquido. Ora il sistema è, in pratica, incomprimibile e una piccola diminuzione del volume causa un grande aumento di pressione.

Riportiamo il nostro sistema nella condizione di equilibrio A e, questa volta, eseguiamo un'espansione isoterma reversibile $A \rightarrow C$. Anche in questo caso si nota che la pressione non varia fino a che si raggiunge il punto indicato con C in figura 14.1, detto **punto di rugiada**, in cui tutto il liquido è diventato vapore e, continuando l'espansione, si ritrova un andamento della pressione in funzione del volume tipico dei gas.

Se aumentiamo la temperatura del nostro sistema, il tratto orizzontale di coesistenza liquido-vapore diventa sempre più corto mentre la tensione di vapore continua a crescere fino a che si raggiunge un'**isoterma critica** che ha un flesso a tangente orizzontale nel cosiddetto **punto critico** P_c in corrispondenza del volume V_c e della pressione p_c . Aumentando ulteriormente la temperatura il sistema si comporta come un gas e, per alte temperature e basse pressioni, segue con buona approssimazione la legge di Boyle-Mariotte.

Le isoterme di un gas reale sono dette anche **isoterme di Andrews** e nella figura 14.3 si può osservare l'andamento di quelle riferite all'anidride carbonica. Ritornando alla figura 14.1, possiamo notare le quattro regioni in cui viene diviso il piano di Clapeyron in funzione delle **fasi** del nostro sistema: gas, vapore, liquido e liquido-vapore. In particolare, la linea tratteggiata, detta **campana di Andrews**, delimita la regione per cui si ha equilibrio tra liquido e vapore. Ritorneremo a parlare delle fasi di una sostanza e delle transizioni tra una fase e un'altra nel capitolo 18.

¹Si parla di "vapore" e non di "gas" in quanto, come vedremo nel seguito, è possibile ottenerne la liquefazione mediante una compressione isoterma.

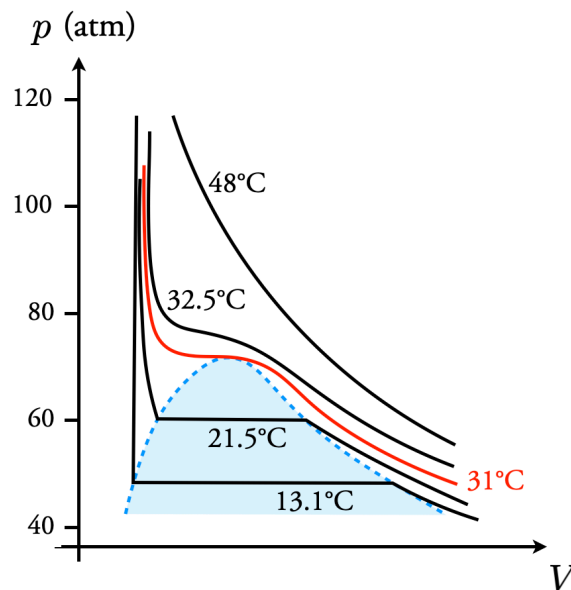


Figura 14.3: Isoterme di Andrews dell'anidride carbonica (CO_2) per diverse temperature. In rosso è rappresentata l'isoterma critica a 31°C mentre la regione azzurra si riferisce alla coesistenza tra liquido e vapore.

14.3 Il calore latente

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che se si esegue un'espansione isoterma partendo da una situazione di equilibrio tra un liquido e il suo vapore, si raggiungerà il punto di rugiada, in cui tutto la sostanza sarà diventata vapore. Perché la transizione avvenga a temperatura costante, il sistema deve assorbire calore da una sorgente. Tuttavia, anche la pressione risulta essere costante. Nel caso di un gas ideale, se si richiede che la pressione rimanga costante (trasformazione isobara) si ha inevitabilmente un aumento di temperatura! Il fatto che questa variazione di temperatura non compaia per un gas reale (o per qualsiasi transizione di fase, come vedremo) ci porta a pensare che venga rilasciato del **calore latente**, cioè nascosto, durante la transizione stessa. Analogamente, nel processo inverso in cui il vapore condensa in liquido cedendo calore alla sorgente, il calore latente viene assorbito perché la temperatura rimanga costante. Oggi sappiamo bene che tale calore latente è riconducibile agli aspetti microscopici della materia come le interazioni tra le molecole.

Calore latente

Per comprendere meglio cosa avvenga durante la transizione da liquido e vapore supponiamo che all'equilibrio ad una data temperatura T si abbia una massa complessiva:

$$m = m_1 + m_2,$$

dove m_1 indica la massa di liquido e m_2 quella di vapore. Durante la transizione queste quantità varieranno, così come i volumi $V_1(T)$ e $V_2(T)$ occupati dalle due fasi. Conviene allora introdurre i *volumi specifici* (volumi per unità

di massa), ovvero:

$$v_k(T) = \frac{V_k(T)}{m_k},$$

e le *energie interne specifiche* (energie per unità di massa):

$$u_k(T) = \frac{U_k(T)}{m_k},$$

con $k = 1, 2$. Il volume totale occupato dal sistema si può riscrivere come:

$$V = m_1 v_1(T) + m_2 v_2(T),$$

mentre la sua energia interna totale è:

$$U = m_1 u_1(T) + m_2 u_2(T).$$

Aumentiamo, ora, il volume (mantenendo T costante) di una quantità infinitesima dV che farà passare una massa dm da liquida a gassosa. Il nuovo volume sarà:

$$\begin{aligned} V + dV &= (m_1 - dm) v_1(T) + (m_2 + dm) v_2(T), \\ &= V + [v_2(T) - v_1(T)] dm, \end{aligned}$$

e l'energia interna:

$$U + dU = U + [u_2(T) - u_1(T)] dm.$$

Troviamo, così, le relazioni seguenti:

$$dV = [v_2(T) - v_1(T)] dm, \quad (14.2a)$$

$$dU = [u_2(T) - u_1(T)] dm, \quad (14.2b)$$

che possiamo sostituire nella forma differenziale del primo principio per trovare la quantità di calore infinitesima scambiata durante la transizione:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + p dV \\ &= [u_2(T) - u_1(T)] dm + p [v_2(T) - v_1(T)] dm. \end{aligned}$$

La formula precedente diventa più significativa se introduciamo il cosiddetto **Calore latente calore latente:**

$$\lambda = \frac{\delta Q}{dm},$$

che indica la quantità di calore δQ che occorre fornire al sistema liquido-vapore perché la massa dm passi da una all'altra fase. Nel nostro caso abbiamo anche che:

$$\lambda = [u_2(T) - u_1(T)] + p [v_2(T) - v_1(T)],$$

che mostra l'esistenza di due contributi. Il primo è legato alla variazione di energia interna specifica tra le due fasi, mentre la seconda è una variazione di lavoro specifico.

Diventa ora più chiaro che, ad esempio, nel passaggio da liquido a vapore il sistema assorbe calore dall'ambiente ma viene anche *rilasciato* del calore latente, che risulta in una trasformazione a temperatura e pressione costanti. Il calore assorbito durante la transizione, in altre parole, non va ad aumentare la temperatura del sistema ma viene, per così dire, rilasciato agendo anche sull'energia interna e, in particolare, sui legami molecolari.

14.4 L'equazione di Clausius–Clapeyron

La tensione di vapore saturo dipende dalla temperatura alla quale coesistono liquido e vapore. Ora siamo in grado di trovare un'espressione che leghi la variazione di questa quantità in funzione della temperatura.

Per T costante, partendo dalle (14.2) possiamo scrivere (omettendo la dipendenza esplicita dalla temperatura):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{u_2 - u_1}{v_2 - v_1}, \\ &= \frac{\lambda}{v_2 - v_1} - p,\end{aligned}$$

che, sostituendola nella (14.1), ci dà:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}, \quad (14.3)$$

nota come **equazione di Clausius–Clapeyron**, che incontreremo nuovamente nei prossimi capitoli.

Equazione di
Clausius–Clapeyron

Se consideriamo il calore latente di vaporizzazione dell'acqua, pari a $\lambda_{\text{vap}} = 540 \text{ cal g}^{-1}$, e i volumi specifici $v_1 = 1.043 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $v_2 = 1677 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ per liquido e vapore, rispettivamente, a $T = 373.15 \text{ K}$ ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), si ricava:

$$\frac{dp}{dT} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ atm K}^{-1},$$

che, essendo positivo, ci dice che aumentando T aumenta anche la tensione di vapore saturo. Questo risultato spiega come mai in alta montagna l'acqua bolle ad una temperatura minore rispetto a quello che avviene al livello del mare: diminuendo la pressione (l'acqua bolle quando tensione di vapore saturo è uguale alla pressione esterna), diminuisce anche la tensione di vapore saturo e, per via della relazione precedente, anche la temperatura ad essa associata. Un ragionamento simile, ma al contrario, vale per la pentola a pressione.

Nel limite $v_1 \ll v_2$, cioè quando si possa trascurare il volume specifico del liquido, è possibile trovare un'espressione approssimata per descrivere la dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore. Se ci poniamo in condizioni fisiche per cui valga l'equazione del gas ideale anche per un dato gas reale di massa molare \mathcal{M} , si ha:

$$v_2 = \frac{RT}{\mathcal{M}p}$$

che, sostituito nell'equazione di Clausius–Clapeyron (14.3) e integrando, ci dà:

$$p(T) = \mathcal{C} \exp\left(-\frac{\lambda\mathcal{M}}{RT}\right)$$

dove \mathcal{C} è una costante opportuna.

Per concludere questo paragrafo, sottolineiamo che l'equazione (14.3) è valida per **qualsiasi cambiamento di stato** di una sostanza, descrivendo la variazione della pressione con la temperatura lungo la curva di equilibrio tra due fasi. Come esempio consideriamo il ghiaccio che, fondendosi, diventa acqua. Ponendoci alla temperatura di 273.15 K (0 °C), il calore latente di fusione del ghiaccio è $\lambda_{\text{fus}} = 70 \text{ cal g}^{-1}$ e i volumi specifici delle due fasi sono $v_1 = 1.0907 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (ghiaccio) e $v_2 = 1.00013 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (acqua), da cui:

$$\frac{dp}{dT} = -134 \text{ atm K}^{-1}.$$

Il valore negativo indica che all'aumentare della pressione, la temperatura della transizione da liquido a solido diminuisce. Quando con la lama di un pattino premiamo sul ghiaccio, questo fonde poiché la temperatura di solidificazione dell'acqua diminuisce: per via dello strato di acqua che si forma tra ghiaccio e lama diventa possibile pattinare. Un fenomeno simile è la causa del movimento dei ghiacciai.

14.5 L'equazione di van der Waals per un gas

Come abbiamo notato nei paragrafi precedenti, l'equazione di Clapeyron per un gas ideale vale anche per i gas reali in presenza di alte temperature e basse pressioni. In queste condizioni, infatti, l'interazione tra le molecole può essere trascurata rispetto alla loro energia cinetica. In tal caso possiamo scrivere, come ben sappiamo:

$$p_{\text{id}} V_{\text{id}} = nRT, \quad (14.4)$$

dove il pedice “id” indica che ci stiamo riferendo a n moli di un gas “ideale” alla temperatura T . In questo paragrafo ricaveremo un'equazione che, grazie a opportune correzioni alla pressione e al volume, permette di descrivere il comportamento di un gas reale. Questa equazione di basa su un **modello di gas reale** proposto da **Johannes van der Waals**.

Innanzitutto, le molecole di un gas reale non sono puntiformi, ma, immaginandole comunque come delle sferette rigide, occupano un **volume finito**. Per questa ragione, se il gas è contenuto in un recipiente di volume V , in realtà il volume *effettivo* disponibile alle molecole sarà tanto minore quanto maggiore sarà il numero di molecole del gas o, equivalentemente, il suo **numero di moli**. La prima correzione che apportiamo alla (14.4) riguarda il volume, che modifichiamo ponendo:

$$V_{\text{id}} = V - nb, \quad (14.5)$$

dove b , detto **covolume**, è un parametro caratteristico del gas reale in questione che tiene, appunto, conto del volume finito della singola molecola. Covolume

A differenza delle molecole di un gas ideale, quelle di un gas reale sono soggette a **forze di interazione** che, come accennato nel paragrafo 14.2, sono descritte dal potenziale di Lennard-Jones. In particolare, quando una molecola si trova vicino ad una parete risentirà di una forza attrattiva verso il centro del recipiente, con l'effetto di una diminuzione della quantità di moto con cui urterà la parete e conseguente **diminuzione della pressione**. Per valutare questo effetto e la sua dipendenza dal numero di moli del gas, osserviamo che l'entità della forza attrattiva sarà proporzionale alla densità del gas. Inoltre, dalla teoria cinetica sappiamo che anche il numero di molecole che contribuiscono alla pressione urtando le pareti è proporzionale alla **densità del gas** (legge di Joule-Clausius). Questo significa che il *numero totale di interazioni* di cui occorre tenere conto è proporzionale a quadrato della densità, $\rho^2 \propto n^2/V^2$. In definitiva, la **pressione reale** del gas, p , sarà minore rispetto a quella ideale, p_{id} , di un termine proporzionale a n^2/V^2 , ovvero: Forze di interazione

$$p_{\text{id}} = p + \frac{n^2 a}{V^2}, \quad (14.6)$$

e il parametro a , detto **pressione interna**, dipende dal gas e rappresenta l'effetto complessivo delle interazioni tra molecole. Pressione interna

Sostituendo la (14.5) e la (14.6) nell'equazione per il gas ideale (14.4) otteniamo la cosiddetta **equazione di van der Waals**: Equazione di van der Waals

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

dove, si ricordi, p è la pressione del gas reale, che possiamo scrivere come:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (14.7)$$

Nella tabella 14.1 di pagina 168 abbiamo riportato i valori dei parametri o costanti di van der Waals a e b per alcuni gas.

Anche se le considerazioni che portano all'equazione di van der Waals possono sembrare piuttosto approssimative, questa equazione è quella che si accorda meglio con i risultati sperimentali.

Gas	a (L ² bar mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
Ammoniaca	4.225	3.707×10^{-2}
Anidride carbonica	3.640	4.267×10^{-2}
Argon	1.363	3.219×10^{-2}
Azoto (N ₂)	1.408	3.913×10^{-2}
Cloro (Cl ₂)	6.579	5.622×10^{-2}
Elio	0.03457	2.37×10^{-2}
Idrogeno (H ₂)	0.2476	2.661×10^{-2}
Kripton	2.349	3.978×10^{-2}
Metano	2.283	4.278×10^{-2}
Neon	0.2135	1.709×10^{-2}
Ossigeno (O ₂)	1.378	3.183×10^{-2}
Propano	8.779	8.445×10^{-2}
Vapore acqueo	5.536	3.049×10^{-2}
Xenon	4.250	5.105×10^{-2}

Tabella 14.1: Costanti di van der Waals per alcuni gas.

14.6 L'equazione di van der Waals per i liquidi

L'equazione di van der Waals ricavata per i gas reali può essere applicata anche ai liquidi. In questo caso la tensione di vapore p può essere trascurata ottenendo:

$$\frac{n^2 a}{V^2} = \frac{RT}{V - nb},$$

Pressione di coesione dove il membro di sinistra è la **pressione di coesione**, legata al parametro a , e quello di destra è la **pressione cinetica**, che dipende dalla temperatura e, quindi, dal moto termico. Questa relazione è particolarmente interessante perché ci porta a concludere che la “pressione” dovuta al moto termico degli atomi è bilanciata dalle forze di coesione.

14.7 Le isoterme di van der Waals

Se fissiamo la temperatura T e la pressione p , l'equazione di van der Waals risulta essere un polinomio di terzo grado rispetto al volume V e, quindi, può avere un massimo e un minimo relativi. Nella figura 14.4 abbiamo riportato l'andamento delle isoterme di van der Waals per l'anidride carbonica ($a = 0.364 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $b = 4.27 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$). Si nota l'isoterma critica alla **temperatura critica** $T_c = 31 \text{ }^\circ\text{C}$, che presenta un **flesso a tangente orizzontale** e corrisponde a quella presente nelle isoterme sperimentali di

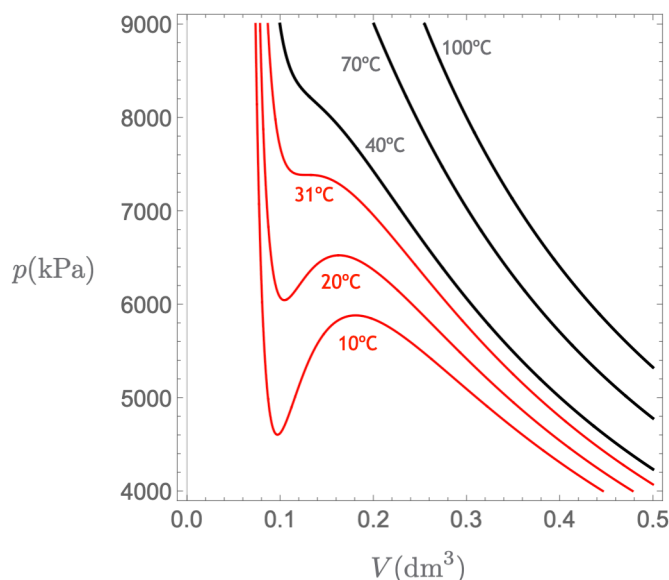


Figura 14.4: Isotherme di van der Waals dell'anidride carbonica (CO_2) per diverse temperature. Si noti l'isoterma critica a 31°C , con flessio a tangente orizzontale, come nel caso delle isoterme di Andrews della figura 14.3.

Andrews (si veda la figura 14.3). Per temperature inferiori a T_c si osservano il massimo e il minimo relativo, mentre per temperature maggiori l'andamento è monotono.

Grazie alla (14.7) possiamo trovare i parametri V_c , p_c e T_c del **punto critico** per cui si ha il flessio a tangente orizzontale. Imponendo:

Punto critico

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$$

e utilizzando la (14.7) si ottiene:

$$V_c = 3nb, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad \text{e} \quad T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

Queste equazioni permettono di ricavare i valori dei parametri di van der Waals a e b partendo dai risultati sperimentali.

L'equazione di van der Waals dipende dal gas in esame, ma se definiamo i parametri adimensionali, chiamati **variabili ridotte**:

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad \text{e} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

l'equazione di van der Waals diventa:

Equazione degli stati corrispondenti

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

che è chiamata **equazione degli stati corrispondenti** e vale per ogni gas reale. Secondo questa equazione, quando due gas reali hanno la stessa temperatura ridotta T_r e la stessa pressione ridotta p_r , avranno anche lo stesso

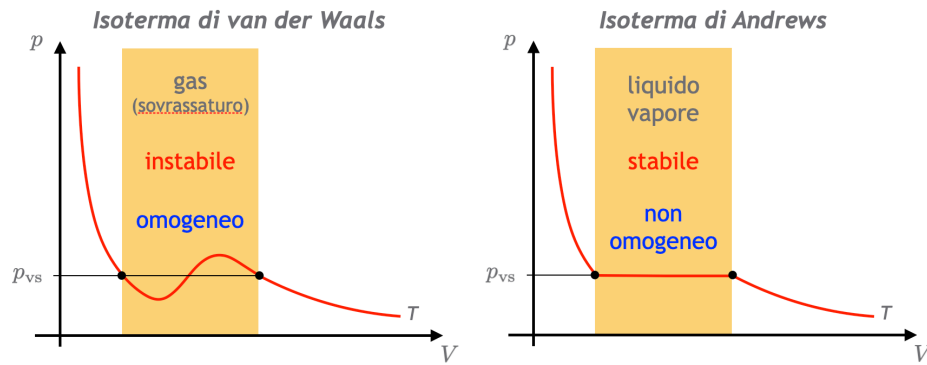


Figura 14.5: Andamento di un'isoterma del modello teorico di van der Waals (sinistra) e quella di Andrews (destra) per un gas reale alla stessa temperatura. Si nota come nella regione evidenziata il comportamento del gas di van der Waals si discosti da quello di uno reale. Per volumi inferiori a quello del punto di tutto liquido e superiori al punto di rugiada il modello di van der Waals riproduce con buona approssimazione i risultati sperimentali. In entrambi i grafici abbiamo riportato la linea in corrispondenza della tensione di vapore saturo.

volume ridotto V_r e, in questo senso, si dice che i due gas sono in uno **stato corrispondente**.

Dal confronto delle isoterme di Andrews per la CO_2 (sperimentali) della figura 14.3 e quelle previste dal modello teorico di van der Waals di figura 14.4, avrete sicuramente notato che al di sotto della temperatura critica si riscontrano andamenti qualitativamente diversi. Per evidenziare meglio la differenza, la figura 14.5 riporta un'isoterma del modello teorico di van der Waals (sinistra) e quella di Andrews (destra) per un gas reale alla stessa temperatura. Sperimentalmente (isoterma di Andrews), tra il punto di rugiada e quello di vapore il sistema è **stabile, non omogeneo** (liquido-vapore) e la sua pressione è costante e pari a p_{vs} , la tensione di vapore saturo. Tra gli stessi due punti, ottenuti intersecando l'isoterma di van der Waals con l'isobara a p_{vs} come mostrato in figura 14.5, troviamo un minimo e un massimo. È importante osservare anche che, in questa regione, il gas di van der Waals rimane nello stato gassoso, **omogeneo**, e non si ha condensazione, che non è descritta dal modello: si dice che il gas è **sovrassaturo** e si viene a trovare in uno stato **instabile**, fuori equilibrio. Se si trattasse di un gas reale si avrebbe una *trasformazione spontanea* che lo porterebbe nello stato di equilibrio liquido-vapore, come deve essere.

Chiaramente, anche per volumi inferiori a quello del punto di tutto liquido del gas reale il gas di van der Waals si trova nello stato gassoso. Tuttavia le molecole del modello teorico sono così vicine che il comportamento, per così dire, meccanico del sistema risultante è assimilabile a quello di un liquido vero e proprio.

Anche se il modello del gas che abbiamo introdotto non può prevedere la coesistenza liquido-vapore, è comunque possibile calcolare la tensione di vapore saturo utilizzando un ciclo che si basa sia sull'isoterma del gas di van der Waals sia quella di Andrews per una data temperatura T .

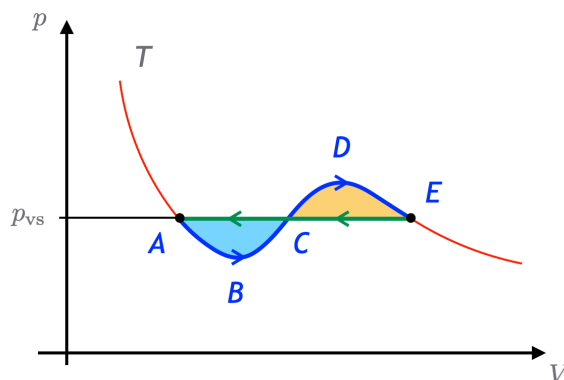


Figura 14.6: Calcolo della pressione di vapore saturo p_{vs} partendo da un ciclo basato su un'isoterma di van der Waals e una di Andrews alla stessa temperatura T . Si veda il testo per i dettagli.

Il ciclo, rappresentato in figura 14.6, parte dallo stato A , il **punto di tutto liquido**, in cui sia il gas di van der Waals, sia quello reale hanno lo stesso comportamento fisico, come annotato sopra. Nella prima parte del ciclo raggiungiamo il **punto di rugiada**, stato in cui entrambi i sistemi coincidono fisicamente, seguendo l'isoterma di van der Waals $ABCDE$. Nella seconda parte del ciclo, ritorniamo al punto di tutto liquido seguendo l'isoterma di Andrews ECD , che è anche isobara con pressione p_{vs} corrispondente alla tensione di vapore saturo.

Il ciclo è *reversibile* e *isotermo*, quindi l'integrale di Clausius ci dà:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \oint \delta Q = 0,$$

ovvero, il calore *totale* scambiato durante il ciclo è nullo e, per il primo principio, anche il lavoro totale deve essere nullo. Ma questo significa che il calore (e il lavoro) scambiato nei due sotto-cicli ABC e CED , seguiti in senso orario e antiorario, rispettivamente (si veda la figura 14.6), sono uguali in modulo ma di segno opposto. In altre parole, ragionando sul lavoro, le aree racchiuse dai due sotto-cicli sono uguali. Questa considerazione di carattere fisico-geometrico ci permette di calcolare la tensione di vapore saturo p_{vs} partendo da un'isoterma di van der Waals.

Un'ultima osservazione sui sotto-cicli ABC e CED è d'obbligo. Mentre il ciclo $ABCDE$ è reversibile, ciascuno dei sotto-cicli menzionati è irreversibile. Infatti, considerando il ciclo ABC , una volta raggiunto lo stato C lungo l'isoterma di van der Waals ci si trova in uno *stato omogeneo instabile di un gas sovrassaturo* e, per tornare ad A chiudendo il ciclo lungo l'isoterma di Andrews, è necessario che il sistema passi allo *stato stabile non omogeneo* di equilibrio tra liquido e vapore, con una trasformazione che è *irreversibile*.

14.8 Energia interna del gas di van der Waals

Lo studio del gas ideale ci ha mostrato che la sua energia interna dipende solo dalla temperatura. Nel caso di per un gas reale descritto dal modello di van der Waals, questo non è più vero e, a causa delle interazioni tra le molecole, l'energia interna dipende anche dal volume V .

Per trovare l'espressione di $U(V, T)$ possiamo partire dalla (14.1). L'equazione di stato (14.7) ci permette di calcolare esplicitamente:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb},$$

che, sostituita nella (14.1), ci dà:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2 a}{V^2}.$$

L'integrazione di quest'ultima relazione ci porta a scrivere:

$$U(V, T) = -\frac{n^2 a}{V} + f(T),$$

dove $f(T)$ è la "costante" di integrazione che, in generale, dipende da T . Per trovare l'espressione analitica di $f(T)$ possiamo utilizzare la definizione di calore specifico a volume costante, c_V . Abbiamo:

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \frac{1}{n} \frac{df(T)}{dT}, \end{aligned}$$

ovvero:

$$f(T) = n c_V T + \text{cost.}$$

Energia interna Infine, l'energia interna di un gas reale descritto dal modello di van der Waals è:

$$U(V, T) = n c_V T - \frac{n^2 a}{V} + \text{cost.}, \quad (14.8)$$

dove il primo termine è dovuto al **contributo cinetico** ed è presente anche per il gas ideale, mentre il secondo termine, che dipende dal parametro a , rende conto dell'**interazione tra le molecole**. Nella tabella 14.2 sono riportati i calori specifici di alcuni gas reali.

Gas	Massa molare (g mol ⁻¹)	c_V	c_p
Aria	28.974	2.50 R	3.50 R
Anidride carbonica	44.014	3.48 R	4.48 R
Azoto (N ₂)	28.013	2.50 R	3.50 R
Butano	58.124	11.0 R	12.0 R
Idrogeno (H ₂)	2.016	2.47 R	3.47 R
Metano	16.043	3.35 R	4.35 R
Propano	44.093	7.91 R	8.91 R
Vapore acqueo	18.015	3.06 R	4.06 R

Tabella 14.2: Calori specifici a 300 K di alcuni gas ideali riferiti alla costante universale dei gas R .

14.9 Entropia del gas di van der Waals

La forma differenziale del primo principio ci permette di scrivere il differenziale dell'entropia come:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + p dV),$$

dove, differenziando la (14.8):

$$dU = \frac{n^2 a}{V^2} dV + n c_V dT, \quad (14.9)$$

mentre p è data dalla (14.7). Sostituendo e semplificando, ricaviamo:

$$dS = n c_V \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V - nb},$$

che ci porta direttamente a:

$$S(V, T) = n c_V \ln T + n R \ln(V - nb) + \text{cost.}$$

In questo caso notiamo che sono le dimensioni finite delle molecole a contribuire all'entropia mediante il covolume b : il minor spazio disponibile porta ad una diminuzione del contributo all'entropia riconducibile al volume.

14.10 Trasformazione adiabatica del gas di van der Waals

Una trasformazione adiabatica è anche **isoentropica**: dal momento che non si ha scambio di calore, l'entropia rimane costante. Utilizzando il risultato

del paragrafo precedente, per un gas di van der Waals abbiamo:

$$nc_V \ln T + nR \ln(V - nb) = \text{cost.},$$

che possiamo anche riscrivere come:

$$T(V - nb)^{R/c_V} = \text{cost.}$$

oppure:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb)^\gamma = \text{cost.},$$

dove $\gamma = 1 + R/c_V$. Nel prossimo paragrafo sarà chiaro il motivo per cui non abbiamo introdotto il simbolo c_p per definire γ , come invece avevamo fatto per il gas ideale.

14.11 Calori specifici del gas di van der Waals

È importante osservare che per un gas di van der Waals $c_p - c_V \neq R$. Infatti, per definizione il calore specifico a pressione costante è dato da:

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p.$$

Dal primo principio, $\delta Q = dU + p dV$, e dalla (14.9) si ottiene (p è mantenuta costante!):

$$\delta Q = nc_V dT + \frac{nRT}{V - nb} dV,$$

ovvero:

$$c_p - c_V = \frac{RT}{V - nb} \frac{dV}{dT}.$$

Per calcolare la derivata che compare nell'ultima espressione, possiamo differenziare la (14.7) per p costante, ricavando:

$$\frac{R}{V - nb} dT - \frac{RT}{(V - nb)^2} dV + 2n \frac{a}{V^3} dV = 0,$$

e, dopo qualche conto:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{V - nb}{T \left[1 - \frac{2na(V - nb)^2}{RTV^3} \right]}.$$

Sostituendo sopra si trova:

$$c_p - c_V = \frac{R}{1 - \frac{2na(V - nb)^2}{RTV^3}}$$

In realtà, in condizioni standard, utilizzando i valori delle costanti di van der Waals della tabella 14.1 si nota che con buona approssimazione $c_p - c_V \approx R$, come confermato anche dalla tabella 14.2 a pagina 173.

Prima di passare a qualche applicazione dei gas reali, ritorniamo sul calore specifico c_V di un gas di van der Waals. Ricordando che $\delta Q = T dS$, possiamo scrivere:

$$c_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Deriviamo ora entrambi i membri per il volume V mantenendo costante la temperatura T :

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \frac{T}{n} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T},$$

che possiamo riscrivere come:

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V,$$

infatti, come vedremo nel prossimo capitolo:

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

D'altra parte, per un gas di van der Waals la pressione p dipende linearmente dalla temperatura, perciò:

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = 0.$$

Secondo il modello di gas proposto da van der Waals, quindi, il calore specifico a volume costante non dipende dal volume occupato dal gas. Questo risultato è in contraddizione con i risultati sperimentali² e ci ricorda, appunto, che stiamo utilizzando un "modello" teorico per descrivere il gas, sebbene molto utile in diverse situazioni pratiche.

14.12 Espansione libera del gas di van der Waals

La figura 14.7 mostra schematicamente un'esperienza di espansione libera di un gas reale. Un contenitore adiatermano è diviso in due compartimenti separati

²Si veda, ad esempio, J. Wisniak, *Johannes Diderik van der Waals: A Life of Achievements*, Chem. Educator **5**, 149–155 (2000) e M. N. Berberan-Santos *et al.*, *The van der Waals equation: analytical and approximate solutions*, J. Math. Chem. **43**, 1437–1457 (2007).

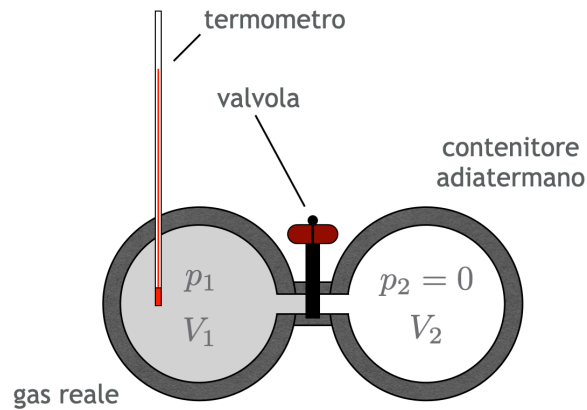


Figura 14.7: Rappresentazione schematica di un esperimento di espansione libera di un gas reale.

da una valvola: n moli del gas alla pressione p_1 e temperatura iniziale T_i sono contenute in uno solo dei comparti, di volume $V_i = V_1$, mentre nell'altro, di volume V_2 , è fatto il vuoto ($p_2 = 0$). Una volta aperta la valvola il gas è libero di espandersi spontaneamente occupando tutto il volume disponibile, $V_f = V_1 + V_2$.

Trattandosi di un'espansione libera, il lavoro compiuto dal gas contro le forze esterne è nullo, così come lo è il calore scambiato (il contenitore è diatermano) e, dal primo principio, segue che anche la variazione dell'energia interna è nulla:

$$\begin{aligned} \Delta U &= U(V_f, T_f) - U(V_i, T_i) \\ &= nc_V(T_f - T_i) - n^2a \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) = 0, \end{aligned}$$

dove T_f indica la temperatura finale del gas e $U(V, T)$ è data dalla (14.8), assumendo il gas descritto dal modello di van der Waals. Dall'ultima relazione otteniamo:

$$T_f - T_i = \frac{na}{c_V} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right), \quad (14.10)$$

e, essendo chiaramente $V_f > V_i$, segue che:

$$T_f < T_i,$$

indicandoci che il gas reale (di van der Waals) si **raffredda** se sottoposto all'espansione libera.

Il fenomeno ha un'origine fisica. Quando il gas si espande, questo va ad occupare un volume maggiore e la distanza media tra le sue molecole aumenta. Per un *gas ideale* questo non ha alcun effetto sull'energia interna. L'unico contributo ad essa è infatti dovuto all'energia cinetica delle molecole che non

varia, così come la loro velocità quadratica media: la temperatura rimane la stessa. Nel caso di un *gas reale*, invece, la presenza delle **forze attrattive** intermolecolari fa sì che l'espansione porti ad un aumento dell'energia potenziale del gas. Come abbiamo notato sopra, dal momento che non viene estratto lavoro dal sistema durante il processo di espansione (l'espansione è libera, $L = 0$) e non viene trasferito calore (il processo adiabatico, $Q = 0$), dal primo principio segue che l'energia interna deve rimanere costante. L'**aumento di energia potenziale** produce una **diminuzione dell'energia cinetica** e quindi una diminuzione di temperatura del gas.

Queste considerazioni sono alla base dell'effetto Joule-Thomson che discuteremo nel prossimo paragrafo.

14.13 L'effetto Joule-Thomson

Durante un'espansione libera un gas reale si raffredda. È possibile ottenere un *raffreddamento maggiore*? In questo paragrafo mostreremo che la risposta a questa domanda è positiva.

Il fatto che il gas reale si raffreddi è, matematicamente, una conseguenza della richiesta $\Delta U = 0$. Se consideriamo un processo adiabatico ($Q = 0$) in cui però il gas *compie* del lavoro, $L > 0$, allora si ha:

$$\Delta U = -L,$$

e si può avere una diminuzione dell'energia interna maggiore rispetto all'espansione libera.

Per realizzare in pratica questo scenario, si fa passare un gas attraverso un setto poroso composto, ad esempio, di lana di vetro. L'attrito causa una depressione e, al di là del setto, la pressione risulta essere minore portando ad una diminuzione della temperatura del gas.

La figura 14.8 illustra schematicamente un'esperienza che mette in luce l'**effetto Joule-Thomson** o **Joule-Kelvin**. In un condotto adiabatico con un setto poroso fatto di lana di vetro, anch'essa adiabatica, circola un gas reale descritto dall'equazione di van der Waals. Ad un certo istante una parte di esso occupa la regione di spazio compresa tra A e B a cavallo del setto (figura 14.8 in alto): la parte a sinistra del setto si trova alla pressione p_1 mentre quella a destra ha una pressione $p_2 < p_1$ per quanto detto sopra. Il sopraggiungere di nuovo gas alla pressione p_1 fa sì che quello considerato in precedenza venga spinto attraverso il setto e vada ad occupare una nuova regione compresa tra A' e B' (figura 14.8 in centro). Come si vede dalla figura 14.8 in basso, V_1 corrisponde al volume del gas iniziale che ha *subito* un lavoro da parte del nuovo gas dato da:

$$L_1 = -p_1 V_1 < 0.$$

Analogamente, il gas presente a destra del setto *compie* del lavoro per andare ad occupare il volume V_2 , spingendo via il gas presente in precedenza alla

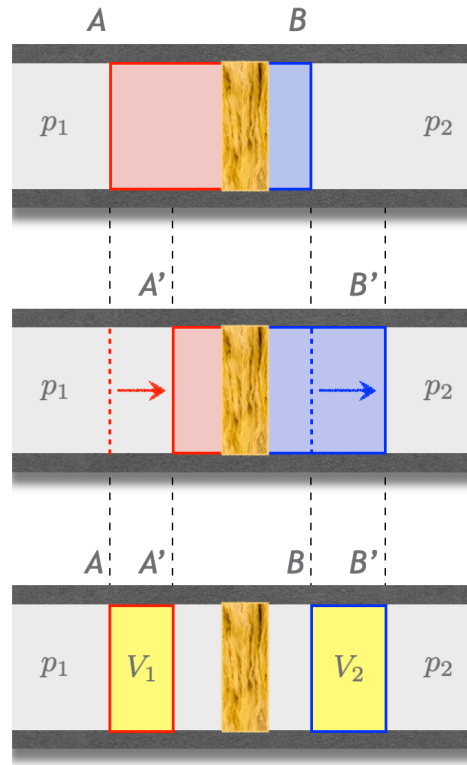


Figura 14.8: Effetto Joule-Thomson. Sei veda il testo per i dettagli.

pressione p_2 :

$$L_2 = p_2 V_2 > 0,$$

In definitiva, il lavoro complessivo è:

$$L = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

e si noti che questo non è estratto dal sistema. Se il processo avviene senza scambi di calore con l'ambiente esterno, per il primo principio abbiamo:

$$U_2 - U_1 = -(p_2 V_2 - p_1 V_1),$$

dove

$$U_k = n c_V T_k - \frac{n^2 a}{V_k} + \text{cost.},$$

indica l'energia interna del gas alla pressione:

$$p_k = \frac{n R T_k}{V_k - n b} - \frac{n^2 a}{V_k^2}.$$

con $k = 1, 2$, e a e b sono le costanti di van der Waals del gas considerato. Sostituendo e semplificando riordinando i termini, otteniamo:

$$c_V(T_2 - T_1) = 2na \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - R \left(\frac{nbT_2}{V_2 - nb} - \frac{nbT_1}{V_1 - nb} \right) - R(T_2 - T_1)$$

e, ponendo $c_p \approx c_V + R$, ricaviamo:

$$c_p(T_2 - T_1) = 2na \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - R \left(\frac{nbT_2}{V_2 - nb} - \frac{nbT_1}{V_1 - nb} \right)$$

Nel limite $V_k \gg nb$ l'equazione precedente diventa:

$$T_2 - T_1 = \frac{2na}{c_p} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (14.11)$$

Anche in questo caso la variazione di temperatura è negativa, con conseguente raffreddamento del gas. Tuttavia, confrontando la (14.11) la differenza di temperatura (14.10) ottenuta per l'espansione libera, si ha:

$$(T_2 - T_1)_{JT} < (T_2 - T_1)_J,$$

dove i pedici si riferiscono all'espansione del gas reale nel caso dell'effetto Joule-Thomson, "JT", e per l'espansione libera di Joule, "J". Quindi, a parità di temperatura iniziale T_1 l'espansione forzata porta ad un raffreddamento maggiore.

Se, ad esempio, consideriamo dell'anidride carbonica, per cui (a 300 K) $c_V = 3.48R$ e $c_p = 4.48R$, che si espande passando da un **volume specifico** iniziale:

$$v_1 = \frac{V_1}{n} = 2 \text{ L mol}^{-1},$$

a quello finale:

$$v_2 = \frac{V_2}{n} = 4 \text{ L mol}^{-1},$$

si ricava:

$$(T_2 - T_1)_{JT} = -5 \text{ K} \quad \text{e} \quad (T_2 - T_1)_J = -3 \text{ K}.$$

Si noti che, utilizzando i valori della tabella 14.1, otteniamo $nb/V \approx 10^{-5}$, confermando la validità del limite considerato sopra.

L'effetto Joule-Thomson ha importanti applicazioni industriali e tecnologiche, infatti viene utilizzato nei processi di **liquefazione dei gas** o per applicazioni criogeniche.

Liquefazione dei gas

È infine interessante osservare che l'effetto Joule-Thomson dipende dalle condizioni iniziali del gas. Può infatti accadere che per una pressione iniziale al di sopra una certa temperatura, detta di *temperatura di inversione*, il gas reale espandendosi si riscalda! Per comprendere il fenomeno occorre considerare anche il numero di collisioni che avviene nel gas e che è legato alla pressione tramite la densità (vedi i risultati della teoria cinetica). Durante una collisione la distanza tra le molecole diminuisce e il potenziale di Lennard-Jones cresce dando origine a **forze repulsive** (figura 14.2). Dopo l'espansione libera la distanza media tra le molecole è aumentata e diminuisce anche il contributo, per così dire, repulsivo all'energia interna. In genere, il bilancio tra gli effetti repulsivi ed attrattivi sono tali da portare comunque ad un

Temperatura di inversione

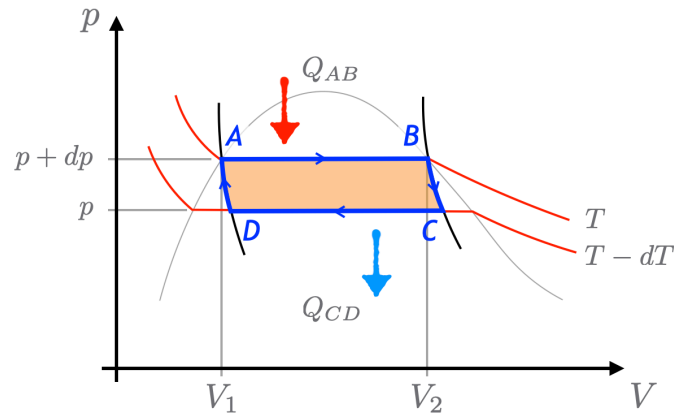


Figura 14.9: Ciclo di Carnot che sfrutta due adiabatichette (curve nere) e due isoterme di Andrews (curve rosse). La curva grigia indica la campana di Andrews al di sotto della quale coesistono liquido e vapore.

aumento dell'energia potenziale e alla conseguente diminuzione dell'energia cinetica (raffreddamento del gas). Se, però, si verificano delle condizioni particolari di pressione e temperatura, il contributo repulsivo supera quello attrattivo causando una *diminuzione complessiva dell'energia potenziale* che viene bilanciata con un *aumento dell'energia cinetica* e della velocità quadratica media: il gas si riscalda durante l'espansione! Ritourneremo su questo punto nel capitolo 17.

14.14 Ciclo di Carnot con un gas reale ed equazione di Clausius-Clapeyron

Consideriamo il ciclo di Carnot rappresentato in figura 14.9 che sfrutta due isoterme di Andrews e due adiabatichette. Il ciclo parte dal punto di tutto liquido A e si muove sull'isoterma a temperatura T e pressione costante $p + dp$ fino a raggiungere il punto B di rugiada. Ora, tramite una trasformazione adiabatichetta, raggiunge lo stato C all'interno della campana di Andrews a temperatura $T - dT$ e pressione p (corrispondente alla **tensione di vapore saturo**). Con una nuova trasformazione isoterma (la temperatura e la pressione rimangono costanti in quanto si ha equilibrio tra liquido e vapore) il gas viene portato nello stato D dove, con una trasformazione adiabatichetta, ritorna nelle condizioni di partenza A .

Durante il ciclo il sistema assorbe il calore Q_{AB} per andare da A a B compiendo un lavoro positivo fino a raggiungere lo stato C . In questo processo una massa m di liquido diventa vapore (la parte di vapore che condensa durante l'adiabatichetta $B \rightarrow C$ è trascurabile). A questo punto il sistema cede il calore Q_{CD} e viene compresso (lavoro negativo) fino a ritornare nuovamente in A : la massa m di vapore condensa tornando liquida.

Se indichiamo con δL il lavoro infinitesimo compiuto durante il ciclo, il

rendimento del ciclo sarà:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{\delta L}{Q_{AB}} \\ &= 1 - \frac{T - dT}{T} \\ &= \frac{dT}{T},\end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che si tratta di un ciclo di Carnot per cui vale la (10.5). Riassumendo:

$$\frac{dT}{T} = \frac{\delta L}{Q_{AB}}. \quad (14.12)$$

Il lavoro infinitesimo del ciclo corrisponde all'area colorata in figura 14.9 (assimilabile ad un parallelogramma di altezza infinitesima dp), ovvero:

$$\delta L = (V_2 - V_1) dp.$$

Indicando con v_1 e v_2 i volumi specifici (per unità di massa) del liquido e del gas, rispettivamente, abbiamo (si veda la figura 14.9):

$$V_1 = m v_1 \quad \text{e} \quad V_2 = m v_2,$$

da cui segue:

$$\delta L = m(v_2 - v_1) dp.$$

Infine ricordiamo che il calore assorbito è legato al **calore latente** λ dalla relazione:

$$Q_{AB} = m \lambda.$$

Sostituendo nella (14.12) le espressioni che abbiamo ricavato per δL e Q_{AB} , è facile ottenere:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)},$$

ovvero abbiamo ritrovato l'**equazione di Clausius–Clapeyron** che lega la [Equazione di Clausius–Clapeyron](#) variazione della tensione di vapore saturo alla variazione di temperatura e [Clausius–Clapeyron](#) che avevamo già ricavato nel paragrafo 14.4 seguendo un'altra via.

I potenziali termodinamici

FINO AD ORA abbiamo basato le nostre considerazioni su sistemi in genere omogenei, come gas ideali o reali e solidi. I risultati ottenuti dipendono, quindi, dal particolare sistema sotto indagine e dalle trasformazioni termodinamiche a cui sono stati soggetti, siano esse legate a processi reversibili oppure spontanei. D'altra parte, è di particolare importanza avere una descrizione dello stato di un qualsiasi sistema termodinamico senza conoscere le specifiche trasformazioni che ha subito in precedenza. Proprio a questo livello entrano in gioco le funzioni termodinamiche o potenziali termodinamici, che permettono di porre in modo sintetico le condizioni del primo e del secondo principio della termodinamica per i vari processi a cui sono sottoposti i sistemi fisici più disparati. Nel corso del nostro viaggio abbiamo già incontrato due *funzioni termodinamiche* o *potenziali termodinamici*: l'*energia interna* e l'*entropia*. La prima, come ricorderete, è stata introdotta in seguito al primo principio, mentre l'entropia è legata in modo naturale al secondo principio. Trattandosi di *funzioni di stato*, non dipendono dal *come* uno stato sia stato raggiunto, ma dai soli parametri termodinamici che lo caratterizzano.

15.1 Sistemi non omogenei

In queste pagine allargheremo il nostro studio per includere anche sistemi non omogenei. Un **sistema non omogeneo** è composto da sistemi omogenei separati da determinate superfici. Può essere chimicamente omogeneo, ad esempio un liquido e il suo vapore, oppure no, come accade in alcune reazioni chimiche quando una sostanza è a contatto con un'altra sostanza

Sistema non
omogeneo

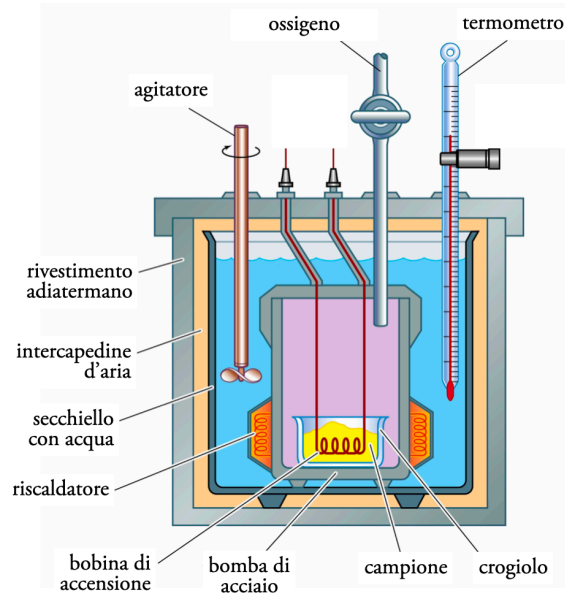
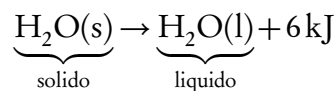


Figura 15.1: Bomba calorimetrica di Mahler per la misura del potere calorifico di un solido o di un liquido. (Adattata da *Encyclopedia Britannica*.)

magari di costituzione fisica differente. I processi che avvengono in sistemi non omogenei sono solitamente accompagnati da **scambi considerevoli di calore**: esempio tipico ne è la fusione. A tal riguardo, consideriamo una mole di ghiaccio (solido) che fonde a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ diventando acqua (liquida) con un *aumento* di energia interna $U_l - U_s = 6\text{ kJ}$, in formula:



dove il calore è **calore assorbito** dal sistema con conseguente aumento dell'energia interna¹ durante il processo.

Durante un passaggio di stato la temperatura rimane costante, come si è già constatato nel caso delle isoterme di Andrews. Dal punto di vista fisico, questo richiede uno scambio di calore con l'ambiente e del lavoro esterno, anche se quest'ultimo è trascurabile in molti processi chimici.

15.2 L'entalpia

Bomba calorimetrica La **bomba calorimetrica** di Mahler, rappresentata in figura 15.1, è uno strumento per determinare il cosiddetto **potere calorifico** di una sostanza solida o liquida. In pratica la "bomba" permette di misurare il calore prodotto dalla **combustione** della sostanza in esame quando la pressione viene mantenuta costante (potere calorifico superiore). Poiché non viene compiuto lavoro, per il primo principio abbiamo che $Q = \Delta U$.

¹Ricordiamo che si parla di *calore positivo di reazione* quando il calore è *ceduto* all'esterno dal sistema. Nel caso della fusione il calore di reazione è, quindi, negativo.

Più in generale, quando un processo avviene a **pressione costante** p_0 , come nel caso della pressione atmosfera a cui prendono luogo quasi tutti i processi che osserviamo quotidianamente, il lavoro esterno L_{est} per passare da uno stato iniziale A di un sistema ad uno finale B è dato da:

$$L_{\text{est}} = - \int_A^B p_0 dV = -p_0(V_B - V_A) = -L,$$

dove L è il lavoro compiuto dal sistema stesso. Per il primo principio possiamo scrivere esplicitamente (con ovvio significato dei simboli):

$$U_B - U_A = Q - p_0(V_B - V_A), \quad (15.1)$$

dove la variazione di volume è legata solamente alla *specie gassosa* del sistema in esame, infatti per le altre specie è praticamente trascurabile.

La (15.1) può essere riscritta come:

$$Q = (U_B + p_0 V_B) - (U_A + p_0 V_A).$$

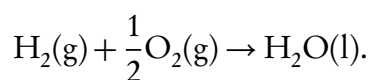
Si noti che U , p_0 e V sono **parametri di stato** e ne concludiamo che il calore scambiato *a pressione costante* dipende solo dallo stato finale e iniziale. In altre parole, tale calore è dato dalla variazione della funzione di stato:

$$H = U + pV,$$

che è chiamata **entalpia**. “Entalpia” significa letteralmente “scaldare dentro” ed è denominata da Josiah W. Gibbs **funzione calore a pressione costante**. Riassumendo, il calore scambiato da un sistema durante un processo a pressione costante è dato da: Entalpia

$$Q = \Delta H.$$

Prima di procedere, consideriamo un esempio: la combustione dell'idrogeno (gassoso) che, bruciando, si combina con l'ossigeno (gassoso) per produrre acqua (liquida). La reazione che stiamo considerando è quindi:



Il numero di moli complessivo di gas inizialmente presente è dato da:

$$n_{\text{g}} = n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2},$$

e, considerando un gas perfetto formato dalle due specie, i volumi iniziale, V_A , e finale, V_B , del nostro sistema sono dati da:

$$V_A = \frac{3}{2} \frac{RT}{p_0} \quad \text{e} \quad V_B \ll V_A,$$

Sostanza	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)
C(s) grafite	0
C(s) diamante	1.90
CH ₄ (g), metano	-74.81
C ₂ H ₄ (g), etilene	52.26
C ₆ H ₆ (g), benzene	82.93
CO(g)	-110.53
CO ₂ (g)	-393.51
H ₂ O(g)	-241.82
H ₂ O(l)	-285.83
NH ₃ (g)	-46.11
NaCl(s)	-411.15
NaCl(aq)	-407.11

Tabella 15.1: Entalpia standard di formazione di alcune sostanze alla temperatura di 298.15 K (25 °C) e $p = 1$ bar. Quando $\Delta H_f^0 > 0$ il processo è endotermico, mentre per $\Delta H_f^0 < 0$ si ha un processo esotermico.

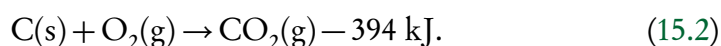
rispettivamente. Per il nostro conto possiamo porre $V_B = 0$. Il calore che si ottiene dalla combustione (calore di reazione) è (a 300 K):

$$Q = (U_B - U_A) - 3.7 \text{ kJ},$$

dove $p_0(V_B - V_A) = -3.7 \text{ kJ}$ è, appunto, il lavoro di volume (associato ad una variazione di volume).

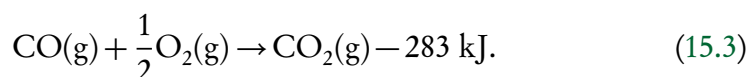
Torniamo all'entalpia. Trattandosi di una funzione di stato, una volta noto il suo valore per tutti i sistemi materiali in tutti i possibili stati diventa possibile calcolare il calore di reazione di qualsiasi processo a pressione costante. Nella tabella 15.1 abbiamo riportato i valori dell'**entalpia di formazione** di alcune sostanze, ovvero la variazione di entalpia che accompagna la formazione di una quantità di quella sostanza a partire dai suoi componenti elementari. Osserviamo che, per definizione, gli elementi puri hanno entalpia di formazione nulla. Se il processo di formazione è **esotermico** $\Delta H_f^0 < 0$, mentre per un processo **endotermico** $\Delta H_f^0 > 0$.

Un processo piuttosto comune è la combustione del carbonio a 25 °C e 1 bar (pensate alla brace):

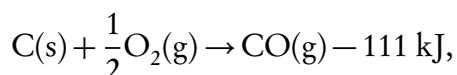


Questo processo è chiaramente esotermico e, infatti, $\Delta H = -394 \text{ kJ}$ e il risultato della combustione è dell'anidride carbonica gassosa. Supponiamo, ora, di voler risalire all'entalpia di formazione del monossido di carbonio,

CO. Per fare questo, osserviamo che la sua combustione dà:



Sottraendo membro a membro i due processi (15.2) e (15.3), si ricava:



ovvero $\Delta H = -111 \text{ kJ}$, in accordo con il valore riportato nella tabella 15.1.

Il fatto che si possa ottenere il valore dell'entalpia di formazione di una sostanza partendo da un suo processo di combustione che, per così dire, la distrugge, come mostrato nell'esempio precedente, può sembrare curioso. Tuttavia, si tratta di una conseguenza della proprietà dell'entalpia di essere una funzione di stato: non dipende da come si arriva ad uno stato, ma solo da esso.

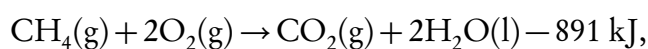
15.3 La legge di Hess

L'osservazione finale del paragrafo precedente viene formalizzata nella legge di Hess sull'entalpia standard di formazione e, quindi, a pressione costante: [Legge di Hess](#)

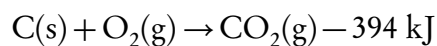
$$\Delta H_{\text{reazione}}^0 = \sum \Delta H_{f,\text{prodotti}}^0 - \sum \Delta H_{f,\text{reagenti}}^0$$

ed è proprio per questo che possiamo determinare l'entalpia di formazione di un composto misurando le entalpie o calori di combustione dei suoi costituenti.

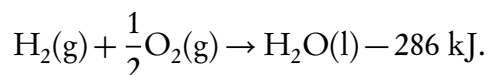
Per illustrare meglio quanto affermato, calcoliamo l'entalpia di formazione del metano, $\text{CH}_4\text{(g)}$, partendo dalla reazione di combustione (a 25°C e 1 bar):



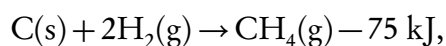
dove $\Delta H_{\text{reazione}}^0 = -891 \text{ kJ}$. Dalla tabella 15.1 sappiamo che:



e



Dalle tre reazioni, grazie alla legge di Hess otteniamo:



come anche riportato in tabella 15.1.

15.4 L'entalpia e il calore specifico a pressione costante

L'entalpia H ha lo stesso ruolo per il calore di reazione in un processo isobaro di quello che l'energia interna U aveva per un processo isocoro (a volume costante). Questa considerazione si riflette sui calori specifici.

Se differenziamo l'espressione dell'entalpia:

$$H = U + pV \quad \Rightarrow \quad dH = \underbrace{dU + p dV}_{\delta Q} + V dp,$$

e consideriamo un processo isobaro, $dp = 0$, si ottiene la relazione seguente per il calore specifico a pressione costante:

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \\ &= \frac{1}{n} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \end{aligned}$$

La quantità di calore scambiata dal sistema a pressione costante è dunque pari alla variazione di entalpia e, per questo motivo, si parla di "calore" contenuto in un sistema.

Per completezza, ricordiamo che per un processo isocoro si ha:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \\ &= \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_v, \end{aligned}$$

da cui diventa chiaro il ruolo simile giocato dall'energia interna per il calore specifico c_v e dell'entalpia per c_p .

Il differenziale dell'entalpia H si può scrivere come:

$$dH = T dS + V dp,$$

dove abbiamo utilizzato $\delta Q = dU + p dV = T dS$. In presenza di una trasformazione isoentropica, $dS = 0$, otteniamo:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T,$$

mentre per un'isobara:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s = V.$$

Da queste ultime relazioni, utilizzando il teorema di Schwartz che richiede l'uguaglianza delle derivate parziali seconde miste di $H(S, p)$, otteniamo:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p,$$

che è una delle **relazioni di Maxwell**. Si osservi che questa relazione, così come quelle che incontreremo nelle prossime pagine, lega quantità facili da misurare ad altre che non lo sono. Nel caso particolare abbiamo la variazione di temperatura corrispondente ad una variazione di pressione in un processo adiabatico (entropia costante) e la variazione di volume dovuta ad un cambiamento di entropia a pressione costante, rispettivamente.

Relazioni di Maxwell

15.5 L'entalpia nei cambiamenti di stato

Consideriamo un liquido di massa m che, durante una transizione di fase, passa completamente allo stato di vapore, ma quanto stiamo per vedere vale per qualsiasi transizione di fase. Dalle considerazioni fatte sui gas reali nel capitolo 14, sappiamo che durante la transizione di fase la pressione e la temperatura rimangono costanti. Ora, però, possiamo legare il calore scambiato con la variazione di entalpia associata allo stato di liquido, H_1 , e di vapore, H_2 , ovvero:

$$H_2 - H_1 = m\lambda,$$

dove λ è il calore latente. Se introduciamo le **entalpie specifiche** $h_k = H_k/m$, segue che:

$$\lambda = h_2 - h_1,$$

e troviamo che il calore latente è pari alla variazione di entalpia specifica delle due fasi.

15.6 L'energia libera di Helmholtz

In presenza di **sistemi puramente meccanici** esiste una relazione semplice tra il lavoro $L_{\text{mecc.}}$ e la variazione di energia potenziale $\Delta U_{\text{mecc.}}$:

$$L_{\text{mecc.}} = -\Delta U_{\text{mecc.}}$$

Inoltre, per questo tipo di sistemi fisici, le posizioni di **equilibrio** sono date dai minimi dell'energia potenziale.

Quando si passa a considerare sistemi termodinamici, la situazione è più complicata a causa della presenza degli scambi di calore. Il **primo principio**, infatti, afferma che:

Primo principio

$$L = -\Delta U + Q,$$

e, come conseguenza, il lavoro può essere *maggiore* o *minore* della variazione dell'energia interna cambiata di segno a seconda che il calore sia assorbito o ceduto, rispettivamente. Tuttavia, se il sistema è a contatto con un ambiente a temperatura uniforme T , il **secondo principio** impone un limite sul calore scambiato. Infatti, durante una trasformazione generica da uno stato A , con entropia S_A , a uno stato B , con entropia S_B , deve valere la disuguaglianza (si veda il paragrafo 12.4):

Secondo principio

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A,$$

ovvero, se T è costante:

$$Q \leq T(S_B - S_A),$$

con:

$$Q = \int_A^B \delta Q.$$

Ma, per il primo principio, $Q = (U_B - U_A) + L$ e la disuguaglianza precedente si riscrive come:

$$L \leq (U_A - TS_A) - (U_B - TS_B),$$

che dipende solo da parametri di stato. Introducendo il potenziale termodinamico:

Energia libera di Helmholtz

$$F = U - TS, \quad (15.4)$$

chiamata **energia libera di Helmholtz**,² si ha:

$$L \leq -\Delta F,$$

che permette di definire un limite superiore per il lavoro ottenibile da un processo che avviene scambiando calore con un ambiente a temperatura uniforme. Quindi, l'energia libera di Helmholtz assolve un compito analogo a quello svolto dall'energia potenziale nei sistemi meccanici. Nel caso in cui il processo considerato sia *reversibile* si ha proprio $L = -\Delta F$.

La definizione (15.4) ci permette di comprendere meglio perché si parla di "energia libera". Si vede, infatti, come dall'energia interna U venga rimosso il contributo energetico $T\Delta S$, che è un'energia immagazzinata in modo "disordinato", riconducibile al **lavoro caotico** che abbiamo incontrato nel capitolo 7. In questo modo, F è quell'energia che può svolgere **lavoro coordinato**.

In presenza di trasformazioni quasi statiche elementari possiamo scrivere il differenziale dell'energia libera di Helmholtz:

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (15.5)$$

che, utilizzando la forma differenziale del primo principio e ricordando che $\delta Q = TdS$, riscriviamo come:

$$dF = -p dV - SdT.$$

In modo analogo a quanto fatto per l'entalpia, abbiamo:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p,$$

e

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S,$$

²In alcuni testi l'energia libera di Helmholtz si indica con A .

e, dall'uguaglianza delle derivate parziali seconde miste di $F(V, T)$, ricaviamo la **relazione di Maxwell**:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

dove il primo termine risulta facile da misurare mentre il secondo non lo è.

Per un processo a temperatura costante, dalla (15.5) otteniamo:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

ovvero, utilizzando quanto ottenuto sopra:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p,$$

Equazione
dell'energia

che è l'**equazione dell'energia** già incontrata nel paragrafo 14.1.

15.7 L'energia libera di Helmholtz per i gas

Per un **gas ideale**:

Gas ideale

$$U = nc_V T + \mathcal{C}_1 \quad \text{e} \quad S = nc_V \ln T + nR \ln V + \mathcal{C}_2,$$

con \mathcal{C}_1 e \mathcal{C}_2 costanti arbitrarie, quindi:

$$F = nc_V T + \mathcal{C}_1 - T(nc_V \ln T + nR \ln V + \mathcal{C}_2)$$

Per un **gas reale** (di van der Waals), invece:

Gas reale

$$U = nc_V T - \frac{n^2 a}{V} + \mathcal{C}'_1 \quad \text{e} \quad S = nc_V \ln T + nR \ln(V - nb) + \mathcal{C}'_2,$$

dove \mathcal{C}'_1 e \mathcal{C}'_2 sono sempre costanti arbitrarie, da cui segue:

$$F = nc_V T - \frac{n^2 a}{V} + \mathcal{C}'_1 - T[nc_V \ln T + nR \ln(V - nb) + \mathcal{C}'_2].$$

15.8 Equilibrio e energia libera di Helmholtz

Se la particolare trasformazione termodinamica considerata è un **processo isocoro** a temperatura costante, otteniamo:

$$\Delta F \leq 0,$$

in quanto non viene compiuto lavoro, e così il sistema evolve *spontaneamente* verso stati di energia libera di Helmholtz decrescente.

Queste considerazioni ci portano a concludere che se un sistema, a pressione uniforme, non può compiere lavoro e l'energia libera di Helmholtz è minima, il sistema si trova in uno stato di **equilibrio stabile**. In questo senso, l'energia libera di Helmholtz è chiamata anche **potenziale termodinamico a volume costante**.

15.9 L'energia libera di Gibbs

Consideriamo un processo **isotermo**, a temperatura T , e **isobaro**, a pressione p , che fa passare il sistema da uno stato A ad uno B , con cambiamento di volume da V_A a V_B . In primo luogo osserviamo che il lavoro compiuto dal sistema durante la trasformazione è dato da:

$$L = p(V_B - V_A).$$

Ma il processo è anche isotermo e, quindi, analogamente a quanto fatto sopra per l'energia libera di Helmholtz, abbiamo:

$$L \leq -(U_B - U_A) + T(S_B - S_A) \equiv -\Delta F,$$

ovvero

$$U_B - TS_B + pV_B \leq U_A - TS_A + pV_A. \quad (15.6)$$

È quindi naturale definire il potenziale termodinamico:

$$G = U - TS + pV$$

Energia libera di Gibbs chiamato **energia libera di Gibbs** e la (15.6) diventa:

$$\Delta G \leq 0.$$

Riassumendo, per un sistema termodinamico a contatto con l'ambiente a temperatura uniforme T e che si trasforma a pressione costante l'energia libera di Gibbs G non può aumentare: lo stato per cui l'energia libera di Gibbs è minima è uno stato di **equilibrio stabile**.

Utilizzando la definizione dell'energia libera di Helmholtz $F = U - TS$, l'energia libera di Gibbs si riscrive come:

$$G = F + pV,$$

che è simile alla definizione dell'entalpia, $H = U + pV$, dove al posto dell'energia interna U compare F . Per di più

$$G = H - TS,$$

Entalpia libera e, per questo, G è detta anche **entalpia libera**.

Differenziando G si ha:

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT, \quad (15.7)$$

ma, per la disuguaglianza di Clausius:

$$T dS \geq \delta Q,$$

e si ha:

$$dG \leq \underbrace{dU - \delta Q}_{-\delta L} + p dV - S dT + V dp.$$

Il risultato ottenuto è particolarmente interessante perché compare sia il lavoro elementare δL sia il “lavoro di volume” elementare $p dV$. In effetti, un sistema può compiere altri tipi di lavoro meccanico oltre a quelli legati alla variazione di volume. Pensiamo, ad esempio, ad una pila: per mettere in moto elettroni deve compiere un lavoro meccanico ma non di volume, $dV = 0$ e, se produce prodotti di reazione gassosi, compie lavoro per farli espandere in atmosfera, $dV \neq 0$.

Introducendo il *lavoro elementare globale* che esclude il lavoro di volume:

$$\delta \mathcal{L} = \delta L - p dV,$$

ricaviamo la seguente disuguaglianza:

$$dG \leq -\delta \mathcal{L} - SdT + Vdp,$$

che, per un processo isobaro ($dp = 0$) e isoterma ($dT = 0$) diventa:

$$dG \leq -\delta \mathcal{L}.$$

Se considerando trasformazioni a pressione e temperatura costante abbiamo:

$$\Delta G \leq -\mathcal{L},$$

e la variazione di energia libera di Gibbs, in questo caso, non supera il *lavoro globale* compiuto dall'esterno sul sistema, escludendo ogni lavoro di volume.

Nel caso dell'evaporazione di un liquido, che avviene a temperatura e pressione costanti, si ha solo lavoro di volume, $\delta \mathcal{L} = 0$. Se il processo avviene anche in modo reversibile, si ha $dG = 0$: l'energia libera di Gibbs rimane costante.

Per una trasformazione infinitesima $\delta Q = T dS$ e la (15.7) si può riscrivere come:

$$dG = V dp - S dT,$$

da cui si ha:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,$$

e

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S,$$

quindi, in modo simile a quanto ottenuto per H e F , segue la **relazione di Maxwell**:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Nel capitolo 3 abbiamo visto che per un sistema di volume V il primo membro dell'equazione precedente corrisponde a βV , dove β è il coefficiente di dilatazione volumetrica. Immaginiamo di avere fluido che occupa un volume V a contatto con una sorgente a temperatura T e di osservarne un aumento di pressione Δp . La relazione di Maxwell appena ottenuta ci permette di calcolare di quanto varia la sua entropia. Infatti la variazione di entropia in seguito ad una variazione di pressione isoterma è data da:

$$\Delta S = \int_p^{p+\Delta p} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp,$$

e, utilizzando la relazione di Maxwell e il suo legame con il coefficiente di dilatazione volumetrica:

$$\Delta S = -\beta V \int_p^{p+\Delta p} dp = -\beta V \Delta p.$$

15.10 I potenziali termodinamici e l'equilibrio

Per chiarezza riassumiamo in questo paragrafo il comportamento dei potenziali termodinamici in condizioni di equilibrio.

ENTROPIA (S)

Per un **sistema isolato**, all'equilibrio termodinamico l'entropia è massima: in ogni processo spontaneo S aumenta.

ENERGIA LIBERA DI HELMHOLTZ (F)

Per un **processo isotermico a volume costante**, l'energia libera di Helmholtz è minima: in ogni processo spontaneo isotermico e isocoro F diminuisce.

ENERGIA LIBERA DI GIBBS (G)

Per un **processo isotermico a pressione costante**, l'energia libera di Gibbs (o entalpia libera) è minima: in ogni processo spontaneo isotermico e isobaro, G diminuisce.

Queste considerazioni ci permettono di stabilire l'equilibrio di un sistema o l'irreversibilità (spontaneità) di un processo.

Variabili naturali	Potenziale termodinamico
S, V	energia interna, U
S, p	entalpia, H
T, V	energia libera di Helmholtz, F
T, p	energia libera di Gibbs, G

Tabella 15.2: Variabili naturali e potenziale termodinamico associato.

15.11 Le variabili naturali

Per determinare quale potenziale sia meglio utilizzare per studiare un sistema oppure un determinato processo, in primo luogo occorre individuare i parametri termodinamici che rimangono costanti. Questi parametri sono chiamati **variabili naturali** del potenziale termodinamico. La tabella 15.2 Variabili naturali riassume il legame tra le variabili naturali e il potenziale termodinamico ad esse associato.

15.12 Il quadrato termodinamico

“*Good p*hysicists *Have Studied Under Very Fine T*eachers” — sicuramente è un’affermazione vera! Ma avrete notato che le iniziali delle parole della frase, che ho evidenziato in grassetto, corrispondono ai simboli che abbiamo utilizzato per indicare i potenziali termodinamici (G, H, S, U e F) o le variabili termodinamiche (p, V e T). E questo non è un caso. Si tratta di un modo per memorizzare l’ordine con cui inserire i simboli nel cosiddetto **quadrato termodinamico**, ovvero:

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T

Se si osserva attentamente la disposizione dei vari simboli nel quadrato, si nota che adiacenti al potenziale si trovano le corrispondenti variabili naturali (senza considerare il segno!), come si verifica dalla tabella 15.2, mentre ai vertici opposti ci sono i coefficienti del suo differenziale (con il segno corrispondente). Per esempio:

$$dG = -S dT + V dp \quad \leftrightarrow \quad \begin{array}{c|c|c} -S & U & V \\ \hline H & & F \\ \hline -p & G & T \end{array}$$

Potete fare altrettanto per gli altri differenziali:

$$dU = T dS - p dV,$$

$$dF = -S dT - p dV,$$

$$dH = T dS + V dp.$$

Grazie al quadrato termodinamico diventa anche semplice ricavare la derivata di un potenziale rispetto ad una variabile naturale. Ad esempio:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \leftrightarrow \begin{array}{c|c|c} -S & U & V \\ \hline H & & F \\ \hline -p & G & T \end{array}$$

ovvero, basta individuare all'interno del quadrato la posizione della variabile rispetto a cui si deriva (senza considerare il segno), T nel nostro caso, e il valore della derivata è dato dal simbolo al vertice opposto, qui $-S$.

Anche le **relazioni di Maxwell** più comuni possono essere ottenute partendo dal nostro quadrato, basta considerare i simboli che appaiono ai vertici opposti, mantenendo il segno del simbolo che compare a *numeratore* della derivata. Ad esempio:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \leftrightarrow \begin{array}{c|c|c} -S & U & V \\ \hline H & & F \\ \hline -p & G & T \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c|c|c} -S & U & V \\ \hline H & & F \\ \hline -p & G & T \end{array} \leftrightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

da cui concludiamo che:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Verificate voi stessi che, in questo modo, potete ricavare anche le seguenti identità:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v.$$

15.13 Equazione di Clausius–Clapeyron e energia libera di Gibbs

Applichiamo, ora, le proprietà dell'energia libera di Gibbs per ricavare la condizione di equilibrio tra due fasi di una sostanza, ad esempio, tra liquido, fase 1, e vapore, fase 2. Se $n = n_1 + n_2$ indica il numero totale di moli della sostanza, dove n_k indica quello della fase $k = 1, 2$, conviene introdurre il parametro:

$$f = \frac{n_1}{n},$$

in modo che $n_1 = f n$ e $n_2 = (1 - f)n$. Quando il sistema è a contatto con l'ambiente a temperatura uniforme T e la pressione p è mantenuta costante costante, l'equilibrio è dato dal *minimo dell'energia di Gibbs*, come abbiamo ricavato nei paragrafi precedenti. Trattandosi di un **sistema non omogeneo**, l'energia libera di Gibbs totale è data da:

$$G = f n g_1 + (1 - f) n g_2,$$

dove $g_k = G_k/n_k$ indica l'energia libera di Gibbs molare della fase $k = 1, 2$.

La condizione di minimo per G rispetto al parametro f ci porta a scrivere:

$$\frac{\partial G}{\partial f} = 0,$$

ovvero, esplicitando la dipendenza dalle variabili naturali:

$$g_1(T, p) = g_2(T, p). \quad (15.8)$$

In un sistema non omogeneo composto da due fasi, l'equilibrio termodinamico si raggiunge quando le entalpie libere specifiche sono uguali.

Se differenziamo l'ultima uguaglianza ottenuta, si ha:

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p dT,$$

o, utilizzando le relazioni di Maxwell opportune:

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

dove v_k e s_k sono il volume specifico e l'entropia specifica riferiti alla fase $k = 1, 2$, rispettivamente. Per una trasformazione reversibile isoterma $1 \rightarrow 2$ (ad esempio liquido \rightarrow vapore):

$$s_2 - s_1 = \frac{1}{n} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{\lambda}{T}$$

dove λ è il calore latente (molare, in questo caso). Sostituendo sopra, abbiamo ritrovato l'equazione di Clausius–Clapeyron (si vedano anche i paragrafi 14.4 e 14.14):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}. \quad (15.9)$$

Equazione di Clausius–Clapeyron

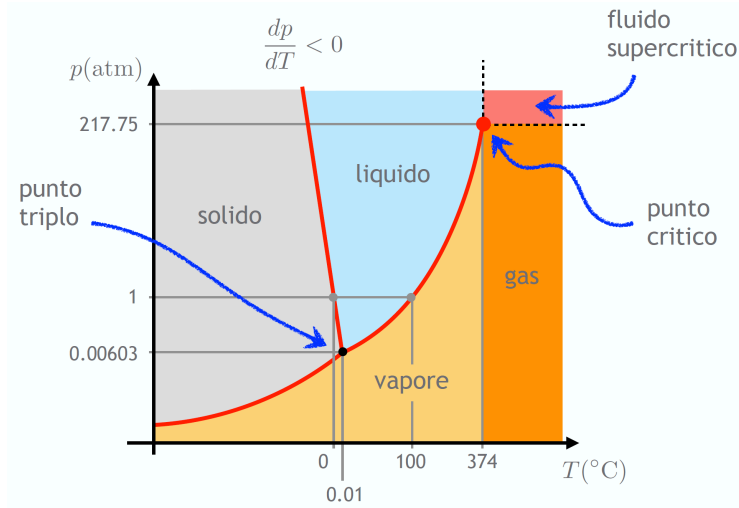


Figura 15.2: Rappresentazione schematica del diagramma di fase dell'acqua nel piano p - T con le sue fasi più comuni.

15.14 Applicazione: transizioni di fase

Transizione di fase

Nel paragrafo precedente abbiamo visto come sia possibile trovare la dipendenza della pressione dalla temperatura per una transizione di fase partendo dall'identità (15.8) tra le energie libere di Gibbs molari delle fasi (o stati) considerate in condizioni di equilibrio. Un procedimento analogo a quello che porta all'equazione di Clausius-Clapeyron per l'equilibrio tra liquido e vapore, può essere seguito per tutte le altre transizioni di fase. A tal riguardo ricordiamo che la **vaporizzazione** è il passaggio da liquido ad vapore, mentre la **liquefazione** (o **condensazione**) è quello da vapore a liquido; la **fusione** indica la transizione da solido a liquido e la **solidificazione** da liquido a solido; la **sublimazione**, si riferisce ad una sostanza solida che diventa vapore e il processo opposto è detto **brinamento** (o **deposizione**). Ricordiamo, infine, che il passaggio di stato da gas a plasma è chiamato **ionizzazione** mentre la **ricombinazione** è quello da plasma a gas.

È interessante notare che il segno della derivata che compare nell'equazione di Clausius-Clapeyron (15.9) permette di risalire a quale delle fasi in esame abbia una densità maggiore o, equivalentemente, un volume specifico minore. Mentre nel passaggio da liquido (o solido) a vapore il volume specifico aumenta sempre, con conseguente diminuzione della densità, e la (15.9) risulta infatti sempre positiva, per la transizione da liquido a solido questo non è sempre vero.

Nella figura 15.2 è rappresentato in modo schematico il diagramma di fase dell'acqua (H_2O) nel piano p - T , mettendo in evidenza i suoi stati più comuni. La derivata delle curve che separano la fase solida e quella liquida dal vapore hanno una pendenza positiva: nelle transizioni di fase corrispondenti il volume specifico aumenta e, come conseguenza, la densità diminuisce. Durante la transizione da solido a liquido, invece, la derivata della curva di

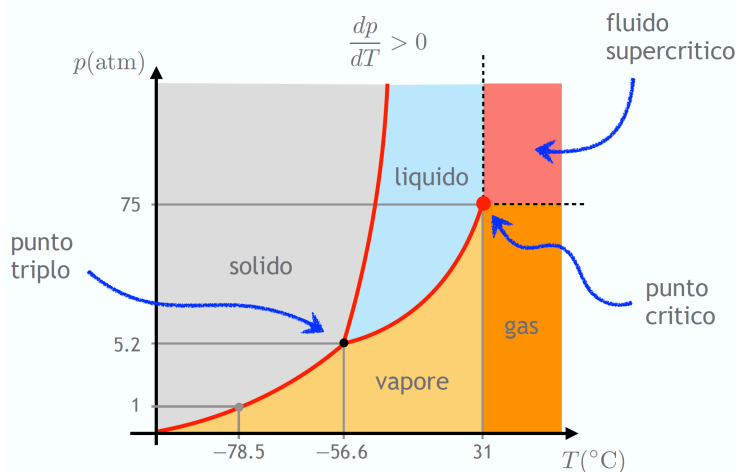


Figura 15.3: Rappresentazione schematica del diagramma di fase dell'anidride carbonica nel piano p - T con le sue fasi più comuni.

equilibrio tra le fasi è negativa, portandoci a concludere che la densità dello stato solido, il ghiaccio, è minore rispetto a quella del fase liquida: il ghiaccio galleggia nell'acqua. In figura sono rappresentati anche il **punto triplo** a $T = 0.01\text{ °C}$ e a $p = 6.03 \times 10^{-3}\text{ atm}$, in cui coesistono le tre fasi dell'acqua, e il **punto critico**, a $T = 374\text{ °C}$ e $p = 217.75\text{ atm}$.

Punto triplo dell'acqua

Nello **stato supercritico**, che si raggiunge al di sopra di una determinata temperatura e pressione caratteristiche, una sostanza manifesta delle proprietà che sono in parte simili a quelle di un liquido, come la densità, e in parte a quelle di un gas, come la viscosità. Queste caratteristiche peculiari rendono un **fluido supercritico** utile per applicazioni industriali come, ad esempio, l'estrazione della caffeina dai chicchi di caffè, che si ottiene utilizzando l'anidride carbonica supercritica.

Stato supercritico

Il diagramma di fase dell'anidride carbonica (CO_2) con i suoi stati più comuni è mostrato nella figura 15.3. Notiamo subito che, a differenza dell'acqua, la derivata della curva di separazione tra solido e liquido è positiva, indice della diminuzione della densità dello stato liquido rispetto a quello solido, che avviene solitamente per tutte le sostanze ad eccezione dell'acqua, come già detto. Osserviamo anche che alla pressione atmosferica (1 atm) e a temperatura ambiente (25 °C), lo stato di equilibrio dell'anidride carbonica è quello gassoso. Dal diagramma di fase in figura 15.3 si deduce quindi che, quando si trova a pressione atmosferica e a temperatura ambiente, l'anidride carbonica solida, il cosiddetto ghiaccio secco, sublima, ovvero passa allo stato gassoso.

La figura 15.4 nella pagina seguente mostra il diagramma di fase nello spazio p - V - T , che rappresenta tutti gli stati termodinamici di un sistema ad un'unica componente. Nella figura sono riportate anche le proiezioni nei piani p - T , che riproduce quanto visto nella prima parte di questo paragrafo, e p - V (il piano di Clapeyron). In quest'ultimo riconoscerete senza dubbio quanto già incontrato nel capitolo 14 per i gas reali (si veda, in particolare, la figura 14.1).

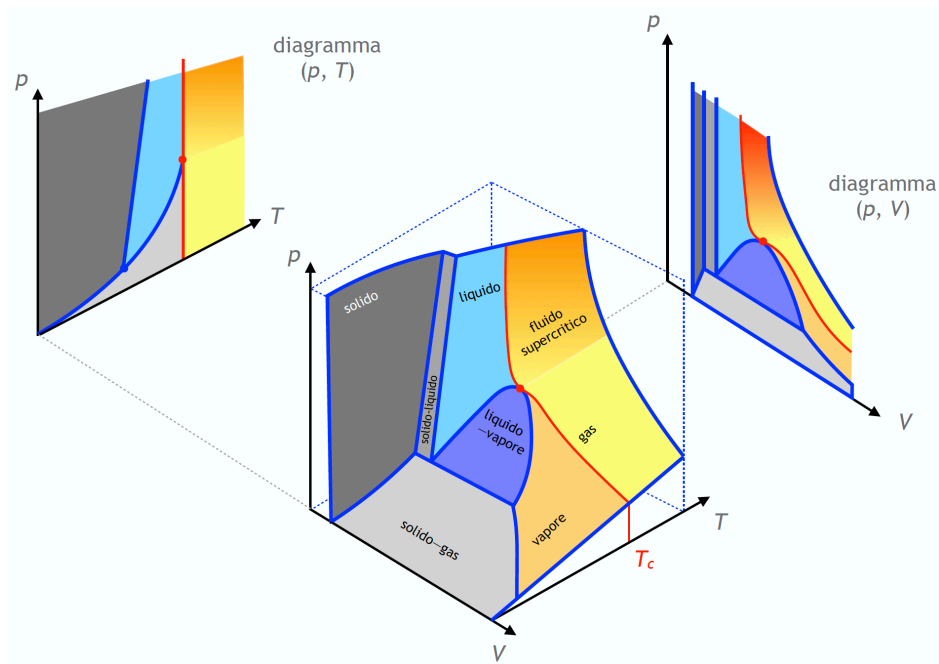


Figura 15.4: Diagramma di fase p - V - T di una sostanza ad unica componente con densità che aumenta passando dallo stato liquido a quello solido. Le proiezioni laterali rappresentano il diagramma p - T , a sinistra, e il piano di Clapeyron p - V , a destra. In rosso è rappresentata l'isoterma critica.

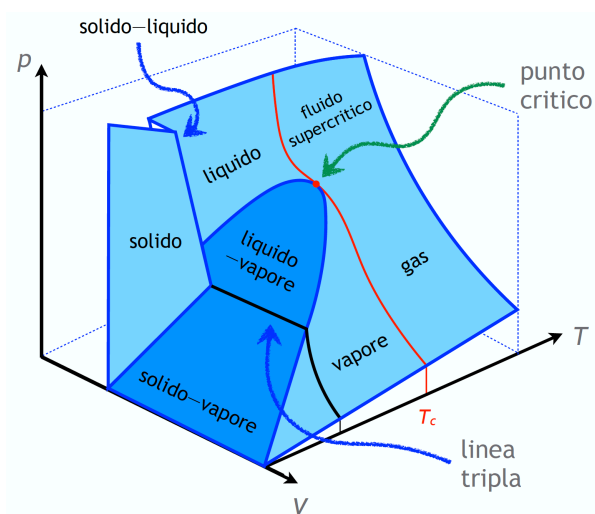


Figura 15.5: Diagramma di fase p - V - T dell'acqua.

Il diagramma di fase dell'acqua nello spazio p - V - T è invece riportato in figura 15.5 dove si vede chiaramente la diminuzione del volume nel cambiamento di stato solido-liquido e l'esistenza di una **linea tripla**, che, nel piano p - T visto sopra, si riduce al punto triplo.

Per completezza, o forse per curiosità, il diagramma p - V - T di un gas ideale è mostrato nella figura 15.6 nella pagina seguente. Chiaramente, non essendoci interazioni tra le molecole del gas, esiste solo la fase gassosa. Per

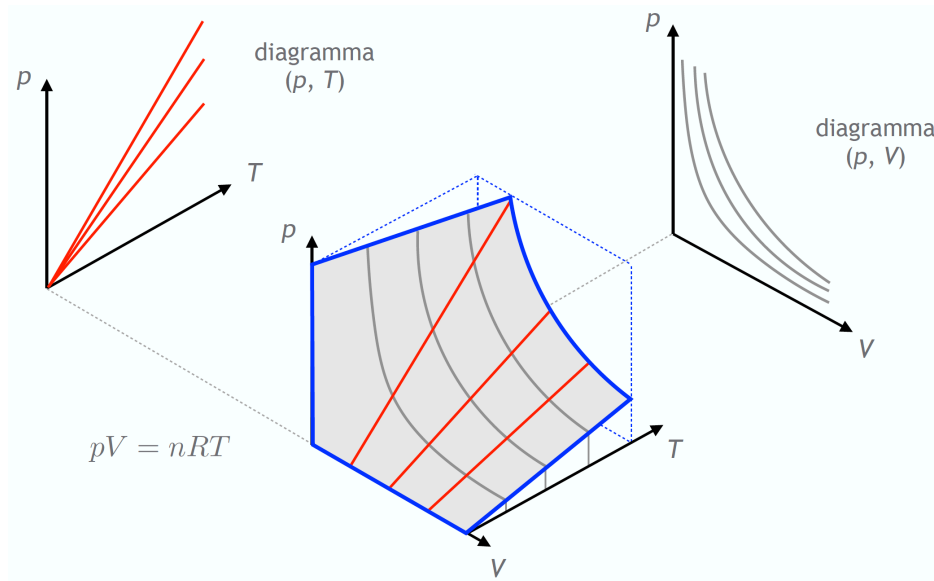


Figura 15.6: Diagramma termodinamico di un gas ideale nel piano p - V - T : come ci si aspetta esiste un'unica fase, quella gassosa! Anche in questo caso sono riportate le proiezioni laterali rappresentanti il diagramma p - T , a sinistra, e il piano di Clapeyron p - V , a destra.

questo motivo, la proiezione nel piano p - T riporta l'andamento già incontrato nel capitolo 10 per il termometro a gas (si veda la figura 10.6), mentre in quella nel piano p - V possiamo vedere le tipiche isoterme del gas ideale per cui $pV = \text{costante}$.

Elementi di meccanica statistica

LA MECCANICA STATISTICA applica i principi della meccanica classica a sistemi di moltissime particelle al fine di ottenere le proprietà macroscopiche del sistema. In questo capitolo considereremo un sistema isolato formato da un gran numero di particelle, che possono distribuirsi su vari *livelli energetici*, continui o discreti che siano. L'energia totale del sistema sarà data, quindi, dalla somma di tutte le singole energie delle particelle. Come abbiamo compreso studiando gli aspetti fondamentali della termodinamica, per un sistema isolato l'energia totale rimane costante, tuttavia questa può corrispondere a differenti distribuzioni o *partizioni* delle particelle tra i vari livelli. In genere, una volta assegnate le condizioni fisiche del sistema esiste una partizione più probabile: raggiunta tale partizione il sistema risulta in equilibrio termodinamico. Il problema della meccanica statistica è trovare questa partizione.

16.1 La statistica di Maxwell-Boltzmann

Consideriamo un sistema isolato formato da un numero di particelle $N \gg 1$. Per comodità assumiamo che le particelle possano avere solo determinate energie associate a **livelli energetici** discreti E_1, E_2, \dots , come mostrato nella parte sinistra della figura 16.1 nella pagina seguente. Una particella occupa un certo livello energetico E_i se ha quella determinata energia. Per iniziare, supponiamo che i livelli abbiano tutti la stessa probabilità di essere occupati, ovvero, non ci sia *degenerazione*, e che n_i indichi il numero di particelle che

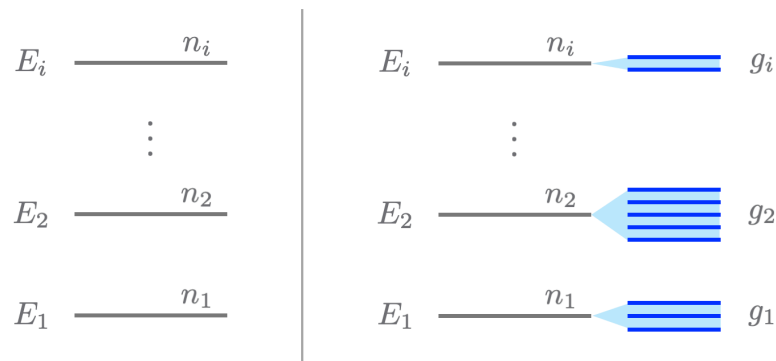


Figura 16.1: (Sinistra) Schema di livelli energetici E_i non degeneri ognuno occupato da n_i particelle. (Destra) Schema di livelli energetici E_i con degenerazione g_i : le n_i particelle si distribuiscono sui g_i sotto-livelli degeneri.

hanno energia E_i . L'energia totale del nostro sistema sarà data da:

$$U = \sum_i n_i E_i$$

con il *vincolo*

$$N = \sum_i n_i$$

Partizione sul numero totale di particelle. Il problema sta nel trovare la **partizione**

$$\{n_1, n_2, \dots\},$$

ovvero il modo più probabile con cui le particelle si distribuiscono tra i vari livelli energetici disponibili.

Probabilità termodinamica Come abbiamo visto nel paragrafo 12.15, la **probabilità termodinamica** indica il numero W di **microstati** che realizzano lo stesso stato macroscopico. Se assumiamo le particelle **identiche e distinguibili**, la probabilità si ottiene come prodotto delle probabilità termodinamiche W_1, W_2, \dots dei singoli livelli $E_1 \leq E_2 \leq \dots$:

$$W = W_1 W_2 \dots \quad (16.1)$$

Per il calcolo esplicito di W , partiamo con il scegliere le n_1 particelle che stanno sul livello E_1 e procediamo occupando via via i livelli con energia maggiore. Dal momento che le n_1 particelle possono essere inizialmente scelte tra tutte le N presenti, si ha:

$$W_1 = \frac{1}{n_1!} \frac{N!}{(N - n_1)!},$$

che corrisponde al numero di combinazioni semplici di n_1 oggetti scelti tra N indipendentemente dall'ordine con cui sono disposti. Ora saranno rimaste $N - n_1$ particelle tra cui scegliere le n_2 del livello E_1 , quindi:

$$W_2 = \frac{1}{n_2!} \frac{(N - n_1)!}{(N - n_1 - n_2)!}.$$

Procedendo in questo modo e sostituendo nella (16.1) ricaviamo:

$$W = \frac{N!}{\underbrace{n_1!(N-n_1)!}_{W_1}} \frac{(N-n_1)!}{\underbrace{n_2!(N-n_1-n_2)!}_{W_2}} \dots$$

$$= N! \prod_i \frac{1}{n_i!}.$$

Nel caso in cui un livello E_i contiene $g_i \in \mathbb{N}$ livelli degeneri, ciascuna delle sue n_i particelle potrà stare su ciascuno di essi e la probabilità complessiva sarà $g_i^{n_i} W_i$, che corrisponde, appunto, al numero totale di microstati. In tal modo la probabilità termodinamica in presenza di **livelli degeneri** è:

Livelli degeneri

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (16.2)$$

Prima di procedere oltre è necessario fare un'osservazione importante. Il fatto che, nel nostro calcolo, le particelle siano state assunte distinguibili porta a risultati non fisici come il cosiddetto paradosso di Gibbs che vedremo in seguito. Per questo motivo è importante considerare le **particelle indistinguibili**. In questo caso, come mostrato nell'appendice B, si ottiene per la probabilità termodinamica:

Particelle indistinguibili

$$W = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}. \quad (16.3)$$

Nel limite in cui $g_i \gg n_i \gg 1$, detto limite di **bassa densità**, la (16.3) si può riscrivere nel modo seguente:

$$W \approx \prod_i \frac{(n_i + g_i)^{n_i+g_i} e^{-(n_i+g_i)}}{n_i^{n_i} e^{-n_i} g_i^{g_i} e^{-g_i}}.$$

dove si è considerata l'approssimazione del fattoriale $x! \approx x^x e^{-x}$ quando $x \gg 1$. Semplificando si ricava

$$W \approx \prod_i \frac{(n_i + g_i)^{n_i+g_i}}{n_i^{n_i} g_i^{g_i}} = \prod_i \frac{g_i^{n_i+g_i} \left(1 + \frac{n_i}{g_i}\right)^{n_i+g_i}}{n_i^{n_i} g_i^{g_i}} \approx \prod_i \frac{g_i^{n_i} \left(1 + \frac{n_i}{g_i}\right)^{g_i}}{n_i^{n_i}}.$$

Poiché $g_i \gg n_i$, abbiamo il limite notevole:

$$\left(1 + \frac{n_i}{g_i}\right)^{g_i} \approx e^{n_i},$$

da cui segue

$$W \approx \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i^{n_i} e^{-n_i}},$$

che, essendo $n_i^{n_i} e^{-n_i} \approx n_i!$ per $n_i \gg 1$, ci permette di concludere che, per particelle indistinguibili, la probabilità termodinamica è data da:

$$W = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

Notiamo che questo risultato corrisponde a quello ricavato per le particelle distinguibili (16.2) diviso per $N!$, ovvero il numero di tutte le possibili permutazioni nelle N particelle, ma il percorso per ricavarlo non è stato così... diretto!

Partendo dalla probabilità termodinamica appena ottenuta siamo ora in grado di calcolare la **partizione più probabile** con i **vincoli** del numero di particelle, N , e dell'energia totale, U , che devono rimanere costanti in presenza di un **sistema chiuso e isolato**:

$$\sum_i n_i = N \quad \text{e} \quad \sum_i n_i E_i.$$

Quando si tratta questo tipo di problema conviene considerare il logaritmo delle diverse quantità, che è una funzione monotona crescente del suo argomento e permette di convertire i prodotti in somme. Nel nostro caso, utilizzando le proprietà dei logaritmi, abbiamo:

$$W = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad \Rightarrow \quad \ln W = \sum_i [n_i \ln g_i - \ln(n_i!).]$$

Per trovare massimo di W rispetto alla partizione $\{n_1, n_2, \dots\}$ con i vincoli dati sopra utilizziamo il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, ovvero imponiamo:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ \sum_i [n_i \ln g_i - \ln(n_i!)] + \alpha \left(N - \sum_i n_i \right) + \beta \left(U - \sum_i n_i E_i \right) \right\} = 0$$

dove α e β sono i moltiplicatori di Lagrange. Se $n_i \gg 1$ possiamo usare la formula di Stirling:

$$\ln(n_i!) \approx n_i \ln n_i - n_i,$$

e possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ \sum_i [n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i] \right. \\ \left. + \alpha \left(N - \sum_i n_i \right) + \beta \left(U - \sum_i n_i E_i \right) \right\} = 0, \end{aligned}$$

da cui si ottiene facilmente:

$$\ln g_i - \ln n_i - \alpha - \beta E_i = 0$$

o, meglio:

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i}.$$

Dalla condizione sul **numero totale di particelle** otteniamo il valore di α :

$$\sum_i n_i = N \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{Z},$$

dove abbiamo introdotto la **funzione di partizione**:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}.$$

Funzione di partizione

Riassumendo, abbiamo ricavato la **statistica di Maxwell-Boltzmann**:

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}. \quad (16.4)$$

Statistica di Maxwell-Boltzmann

Il valore del moltiplicatore β è legato all'**energia totale del sistema**, U , infatti:

Energia totale

$$\begin{aligned} U &= \sum_i n_i E_i \\ &= \frac{N}{Z} \sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i} \\ &= -\frac{N}{Z} \frac{d}{d\beta} \underbrace{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}_Z. \end{aligned}$$

L'**energia media per particella** $\langle E \rangle = U/N$ è quindi data da:

Energia media per particella

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln Z.$$

16.2 La temperatura

Una volta identificato un determinato sistema, che per semplicità assumiamo avere livelli energetici discreti, il rapporto n_i/n_j tra le occupazioni dei livelli a energia E_i e E_j dipende solamente dal parametro β . Infatti, grazie alla (16.4), possiamo scrivere:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\beta(E_i - E_j)}. \quad (16.5)$$

Se fissiamo $E_i > E_j$, la (16.5) ci dice che diminuendo β il rapporto n_i/n_j cresce: si vengono ad occupare i livelli ad energia più alta. Al contrario, quando

β aumenta il rapporto diminuisce e si popolano i livelli con energia minore. Come conseguenza, diminuendo β l'energia media del sistema tende ad aumentare e, analogamente, quando questo aumenta, l'energia diminuisce. Ma da quanto abbiamo appreso nei capitoli precedenti, l'energia interna è legata alla temperatura e le osservazioni fatte sopra ci portano ad intuire che esiste un legame di **proporzionalità inversa** tra β e la temperatura assoluta T .

Per trovare il legame tra β e T , consideriamo come sistema un gas ideale monoatomico. In questo caso i livelli energetici sono legati alla sola energia cinetica delle molecole:

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (16.6)$$

dove $p = mv$ è il modulo della quantità di moto e m la massa della singola molecola. Chiaramente l'energia e i livelli ad essa associati, variano in modo *continuo* con la velocità. Per poter fare i calcoli anche in questo caso, dobbiamo passare dal continuo al discreto. Questo si ottiene introducendo una

Spazio delle fasi “densità di livelli” $g(\vec{r}, \vec{p})$ nello spazio delle delle fasi (\vec{r}, \vec{p}) :

$$\sum_i \rightarrow \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} g(\vec{r}, \vec{p}),$$

dove \vec{r} indica la posizione della molecola, \vec{p} la sua quantità di moto, mentre $g(\vec{r}, \vec{p})d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ corrisponde al numero di livelli contenuti nel volume infinitesimo $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$.

Osserviamo che l'energia (16.6) dipende solo dal modulo al quadrato della quantità di moto, p^2 , e, quindi, pensando allo spazio delle fasi tutti i livelli che stanno sulla superficie di una sfera di raggio p sono degeneri. Come osservavamo alla fine del capitolo 12, quest'ultima considerazione equivale a dire che il numero di livelli degeneri è *infinito*! Per ovviare a questo problema, introduciamo un volume elementare arbitrario¹ Δ nello spazio delle fasi, che, quindi, ha una densità di punti (livelli) $1/\Delta$.

Integrando sul volume V occupato dal gas, il numero di punti (livelli) contenuti nella crosta sferica di raggio p e spessore dp e, dunque, “volume” infinitesimo $4\pi p^2 dp$, è dato da:

$$g(\vec{r}, \vec{p})d^3\vec{r}d^3\vec{p} \rightarrow \frac{V}{\Delta} 4\pi p^2 dp,$$

che, in funzione dell'energia cinetica E , diventa (si faccia attenzione al differenziale!):

$$g(E)dE = \frac{4\pi V m^{\frac{3}{2}}}{\Delta} \sqrt{2E} dE,$$

¹Come sempre, la trattazione corretta è quella dettata dalla meccanica quantistica che afferma che il volume Δ non può essere arbitrario ma corrisponde a h^3 , essendo h la costante di Planck.

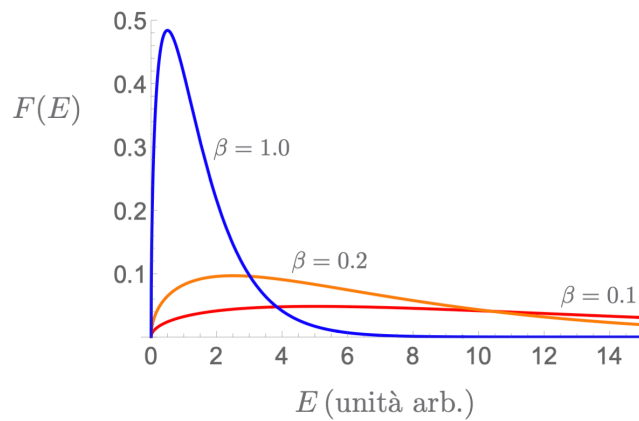


Figura 16.2: Distribuzione di Boltzmann per le energie cinetiche per diversi valori di β : all'aumentare di β diminuiscono le energie dei livelli occupati.

dove $g(E)$ è la densità dei livelli in funzione dell'energia cinetica. Da quanto detto segue che l'energia totale del gas ideale è:

$$U = \frac{N}{Z} \int_0^{\infty} \underbrace{\frac{4\pi V m^{\frac{3}{2}}}{\Delta} \sqrt{2E}}_{g(E)} e^{-\beta E} dE.$$

La funzione di partizione Z è data da:

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^{\infty} \frac{4\pi V m^{\frac{3}{2}}}{\Delta} \sqrt{2E} e^{-\beta E} dE \\ &= \frac{V}{\Delta} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (16.7)$$

e dipende anch'essa da Δ . Questo fa sì che

$$U = N \int_0^{\infty} \underbrace{\frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\beta E} e^{-\beta E}}_{F(E)} E dE = \frac{3N}{2\beta}.$$

La funzione

$$F(E) = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\beta E} e^{-\beta E}$$

è la funzione di **distribuzione di Boltzmann per le energie cinetiche** che abbiamo già incontrato nel paragrafo 5.7.4 e che è rappresentata nella figura 16.2. Confrontando il risultato appena ottenuto con la (5.17) ricavata con la teoria cinetica, concludiamo che deve valere:

Distribuzione di Boltzmann per le energie cinetiche

$$\beta = \frac{1}{k_B T},$$

che conferma la nostra intuizione sul legame tra β e la temperatura assoluta T . Inoltre possiamo osservare che la **costante di Boltzmann** k_B permette di passare da β , che corrisponde all'inverso di un'energia, a T .

Vista l'equivalenza tra β e T , diventa possibile misurare la temperatura di un sistema considerando l'occupazione dei suoi livelli energetici che è riconducibile al parametro β . Questo, inoltre, non dipende dalla scala di temperatura scelta e ha una valenza universale. Dal punto di vista storico, per ovvie ragioni, è nato prima il concetto di temperatura e, con esso, le varie scale di temperatura. Gli studi statistici di Ludwig Boltzmann sono arrivati molto dopo ed è anche per questo che oggi misuriamo la temperatura riferendoci ad una scala particolare o, certo, a quella assoluta, invece di fare riferimento all'energia del sistema in considerazione.

Teorema di Nernst Se consideriamo β al posto di T anche il **teorema di Nernst** riguardo all'irraggiungibilità dello zero assoluto appare più intuibile:

TERZO PRINCIPIO (Nernst, β)

Non è possibile per qualsiasi processo, anche se idealizzato, ridurre l'entropia di un sistema al suo valore a β infinito tramite un numero finito di trasformazioni termodinamiche.

Equazione di Clapeyron Infatti per $T \rightarrow 0$ si ha $\beta \rightarrow \infty$. Perfino l'**equazione di Clapeyron** per un gas ideale di N particelle alla pressione p e che occupa un volume V assume una forma ancora più semplice:

$$N = \beta p V,$$

dove non compare più la costante R . Altre considerazioni simili possono essere trovate in P. Atkins, *Le regole del gioco* (Zanichelli).

16.3 Equilibrio termodinamico e massima entropia

Quando abbiamo ricavato la partizione che massimizza la probabilità termodinamica W abbiamo implicitamente utilizzato il cosiddetto **principio di massima entropia**. Infatti, sfruttando la monotonia della funzione logaritmo, abbiamo cercato il massimo di $\ln(W)$ rispetto alla partizione $\{n_1, n_2, \dots\}$ utilizzando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, per tenere conto dei vincoli sull'energia e il numero di particelle. D'altra parte, secondo la formula di Boltzmann introdotta nel paragrafo 12.15.2, l'entropia di un sistema è:

$$S = k_B \ln W.$$

Possiamo quindi concludere che la **partizione più probabile** non solo ci dà lo **stato di equilibrio**, ma è anche quella che **massimizza l'entropia**,

come, d'altra parte, ci si poteva attendere dalle considerazioni sul secondo principio della termodinamica fatte nel capitolo 12.

16.4 Sistemi in equilibrio termico

In questo paragrafo consideriamo un sistema isolato formato da due sottosistemi di particelle, ad esempio due solidi, due gas oppure un liquido con un solido immerso in esso, ecc. Assumiamo che l'energia possa passare da un sottosistema all'altro e non avvengano reazioni chimiche. In queste condizioni avremo due vincoli sul numero delle particelle dei sottosistemi, che chiamiamo 1 e 2, ovvero:

$$N^{(1)} = \sum_i n_i^{(1)} \quad \text{e} \quad N^{(2)} = \sum_j n_j^{(2)},$$

e uno sull'energia totale:

$$U = \sum_i n_i^{(1)} E_i^{(1)} + \sum_j n_j^{(2)} E_j^{(2)},$$

dove $E_i^{(1)}$ e $E_j^{(2)}$ indicano i livelli energetici dei sottosistemi 1 e 2, rispettivamente, e $n_i^{(1)}$ e $n_j^{(2)}$ le loro occupazioni (cioè il numero di particelle che li occupano).

Considerando il sistema complessivo, la probabilità W di una data partizione è data da:

$$W = \prod_i \frac{[g_i^{(1)}]^{n_i^{(1)}}}{n_i^{(1)}!} \times \prod_j \frac{[g_j^{(2)}]^{n_j^{(2)}}}{n_j^{(2)}!}.$$

Per trovare la partizione $\{n_1^{(1)}, \dots, n_1^{(2)}, \dots\}$ più probabile occorre ora massimizzare la funzione:

$$G = \ln W + \alpha^{(1)} \left[N^{(1)} - \sum_i n_i^{(1)} \right] + \alpha^{(2)} \left[N^{(2)} - \sum_j n_j^{(2)} \right] \\ + \beta \left[U - \sum_i n_i^{(1)} E_i^{(1)} - \sum_j n_j^{(2)} E_j^{(2)} \right],$$

dove $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$ e β sono moltiplicatori di Lagrange. Nel limite $n_i^{(1)}, n_j^{(2)} \gg 1$ possiamo utilizzare ancora la formula di Stirling per i logaritmi e la massimizzazione ci porta a richiedere:

$$\frac{\partial}{\partial n_i^{(k)}} \left\{ \sum_i \left[n_i^{(k)} \ln g_i^{(k)} - n_i^{(k)} \ln n_i^{(k)} + n_i^{(k)} \right] \right. \\ \left. + \alpha^{(k)} \left[N^{(k)} - \sum_i n_i^{(k)} \right] + \beta \left[U - \sum_i n_i^{(k)} E_i^{(k)} \right] \right\} = 0,$$

con $k = 1, 2$. Infine, il massimo, ovvero l'equilibrio, si ottiene quando:

$$n_i^{(1)} = \frac{N^{(1)}}{Z^{(1)}} g_i^{(1)} e^{-\beta E_i^{(1)}} \quad \text{e} \quad n_j^{(2)} = \frac{N^{(2)}}{Z^{(2)}} g_j^{(2)} e^{-\beta E_j^{(2)}},$$

dove $Z^{(k)}$ è la funzione di partizione del sistema $k = 1, 2$. Il risultato che abbiamo ottenuto corrisponde ad affermare che i due sottosistemi hanno lo stesso parametro β cioè la medesima temperatura.

16.5 L'entropia di un sistema in equilibrio termico

Consideriamo un sistema di N particelle in equilibrio termico e descritto dalla statistica di Maxwell-Boltzmann. L'entropia S del sistema è legata alla probabilità termodinamica

$$W = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

Equazione di Boltzmann grazie all'**equazione di Boltzmann** che, nel nostro caso, ci dà (sempre grazie all'approssimazione di Stirling per il logaritmo nel limite $g_1 \gg n_1 \gg 1$):

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \\ &= -k_B \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{g_i} + k_B N. \end{aligned}$$

Sostituendo a n_i l'espressione data dalla (16.4), si ottiene:

$$S = \frac{U}{T} + k_B N \ln \frac{Z}{N} + k_B N. \quad (16.8)$$

16.6 Lavoro, calore e entropia

Fino ad ora abbiamo fatto le nostre considerazioni partendo dall'energia interna di un sistema di particelle, ovvero:

$$U = \sum_i n_i E_i.$$

Consideriamo, ora, una trasformazione infinitesima di un sistema in equilibrio. Differenziando l'equazione precedente si ha:

$$dU = \sum_i n_i dE_i + \sum_i E_i dn_i,$$

da cui concludiamo che la variazione di energia interna ha origine da due contributi. Il primo è legato ad una variazione dell'energia dei livelli energetici

dE_i , variazione che, in genere, è riconducibile ad una *variazione di volume*,² quindi possiamo associare a questo contributo cambiato di segno il **lavoro** Lavoro infinitesimo compiuto dal sistema:

$$\delta L = - \sum_i n_i dE_i,$$

Il secondo contributo, invece, dipende da una variazione dn_i dell'occupazione dei livelli energetici. È questo il **calore**, ovvero una variazione di energia Calore che avviene a causa dei salti delle particelle da un livello energetico all'altro:

$$\delta Q = \sum_i E_i dn_i.$$

Abbiamo ottenuto la forma differenziale del **primo principio** della termodinamica: Primo principio

$$\delta Q = dU + \delta L. \quad (16.9)$$

Differenziamo, ora, l'espressione dell'entropia (16.8):

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{U}{T^2} dT + k_B N \frac{dZ}{Z}, \quad (16.10)$$

dove l'ultimo termine può essere ricavato differenziando la funzione di partizione:

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/(k_B T)}$$

si ricava:

$$dZ = - \sum_i g_i e^{-E_i/(k_B T)} \frac{dE_i}{k_B T} + \sum_i E_i g_i e^{-E_i/(k_B T)} \frac{dT}{k_B T^2},$$

da cui:

$$k_B N \frac{dZ}{Z} = - \sum_i \underbrace{\frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/(k_B T)}}_{n_i} \frac{dE_i}{T} + \sum_i E_i \underbrace{\frac{N}{Z} g_i e^{-E_i/(k_B T)}}_{n_i} \frac{dT}{T^2}$$

dove abbiamo posto $\beta = (k_B T)^{-1}$. Ricordando le definizioni di U e di δL , possiamo riscrivere l'ultima espressione come:

$$k_B N \frac{dZ}{Z} = \frac{\delta L}{T} + \frac{U}{T^2} dT, \quad (16.11)$$

che, sostituita nella (16.10), ci dà:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{\delta L}{T},$$

e, grazie alla (16.9), troviamo il legame tra la variazione di calore infinitesima e quella di **entropia**: Entropia

$$\delta Q = T dS.$$

²Per comprendere il motivo per cui una variazione di volume porta alla variazione dell'energia dei livelli energetici occorre passare ad una trattazione secondo la meccanica quantistica.

In presenza di un **processo reversibile isocoro** $\delta Q = dU$ e abbiamo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$$

da cui, utilizzando l'equazione di Boltzmann per S :

$$k_B \frac{\partial}{\partial U} (\ln W)_V = \frac{1}{T}$$

oppure:

$$\frac{\partial}{\partial U} (\ln W)_V = \beta,$$

che lega l'energia interna U , l'entropia S (o la probabilità termodinamica W) e la temperatura T (o β).

16.7 La funzione di stato di un gas ideale

Per un gas ideale di massa m sappiamo che $\delta L = p dV$ e la (16.11) diventa:

$$k_B N d(\ln Z) = \frac{p dV}{T} + \frac{U}{T^2} dT, \quad (16.12)$$

dove:

$$d(\ln Z) = \frac{dZ}{Z}.$$

e la funzione di partizione del gas ideale è data dalla (16.7), che riportiamo per comodità riscrivendola in funzione di T :

$$Z = \frac{V}{\Delta} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}},$$

oppure:

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2} \ln(k_B T) + \frac{3}{2} \ln(2\pi m) - \ln \Delta,$$

e Δ indica il volume arbitrario nello spazio delle fasi introdotto nel paragrafo 16.2. Se, ora, consideriamo una trasformazione a **temperatura costante**:

$$d(\ln Z) = \frac{dV}{V},$$

e dalla (16.12) con $dT = 0$ otteniamo:

$$pV = nRT,$$

Equazione di Clapeyron l'**equazione di Clapeyron** dove abbiamo introdotto la costante universale dei gas R .

Sfruttando la meccanica quantistica, la funzione di partizione del gas ideale si scrive:

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2} \ln(k_B T) + \frac{3}{2} \ln(2\pi m) - 3 \ln h, \quad (16.13)$$

dove h è la costante di Planck.

16.8 L'equazione di Sackur–Tetrode

Durante il nostro viaggio nella termodinamica abbiamo visto che, partendo dal primo principio e scegliendo T e V come variabili, l'entropia di un gas ideale monoatomico, che qui indichiamo con \tilde{S} , si può scrivere come (si veda il paragrafo 12.12):

$$\begin{aligned}\tilde{S} &= nc_V \ln T + nR \ln V + \mathcal{C} \\ &= \frac{3}{2}k_B N \ln T + k_B N \ln V + C\mathcal{C}\end{aligned}\quad (16.14)$$

dove \mathcal{C} è una costante di integrazione. Con l'approccio basato sulla meccanica statistica si ottiene l'**equazione di Sackur–Tetrode**:

Equazione di
Sackur–Tetrode

$$\begin{aligned}S &= \frac{U}{T} + k_B N \ln \frac{Z}{N} + k_B N \\ &= \frac{3}{2}k_B N \ln T + k_B N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}k_B N \left[\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right],\end{aligned}\quad (16.15)$$

dove abbiamo utilizzato la funzione di partizione (16.13) ricavata con la meccanica quantistica. Grazie all'approccio statistico, quindi, la costante dell'entropia assume un valore ben preciso ottenuto con la meccanica quantistica e verificabile sperimentalmente.

Confrontando la (16.14) e la (16.15) possiamo notare che, al di là del termine costante, mentre la dipendenza dalla temperatura è la medesima per le due espressioni, il contributo legato al volume è differente, infatti $\tilde{S} \sim k_B N \ln(V)$ mentre $S \sim k_B N \ln(V/N)$. C'è di più. Se, ad esempio, “raddoppiamo” un sistema mantenendo costante la temperatura, cioè $N \rightarrow 2N$ e $V \rightarrow 2V$ (la densità non varia), è facile verificare che mentre S raddoppia, come deve essere per una **quantità estensiva** quale l'entropia, \tilde{S} non lo fa. Infatti, quest'ultima non risulta essere estensiva. Questa differenza è fondamentale per descrivere in modo corretto quanto vedremo nel prossimo paragrafo.

16.9 Il paradosso di Gibbs

Due gas di N_1 e N_2 particelle occupano i volumi V_1 e V_2 di due comparti di un contenitore adiabatermano. I gas hanno entrambi la stessa pressione p e la stessa temperatura T come illustrato nella parte sinistra della figura 16.3. Per queste condizioni iniziali possiamo scrivere:

$$p = N_1 \frac{k_B T}{V_1} = N_2 \frac{k_B T}{V_2}.$$

Rimuovendo il setto (parte destra della figura 16.3), i due gas possono diffondere l'uno nell'altro mantenendo la stessa pressione e temperatura iniziali.

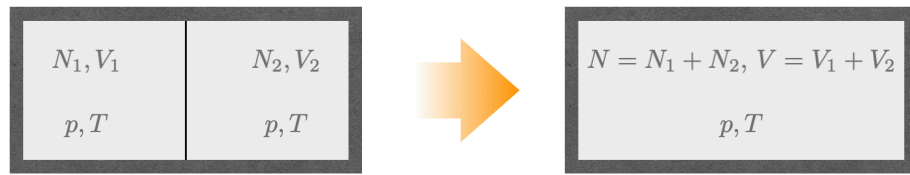


Figura 16.3: Il paradosso di Gibbs. (Sinistra) Un contenitore adiabatermano è diviso in due compartimenti da un setto. I gas contenuti nei due compartimenti hanno la stessa pressione p e temperatura T . (Destra) Una volta rimosso il setto i gas diffondono spontaneamente uno nell'altro. Se i gas sono differenti, la variazione di entropia è positiva, ma se sono della stessa specie non si ha variazione di entropia. Si veda il testo per i dettagli.

Entropia
configurazionale e
di mescolamento

Nel seguito calcoleremo la variazione di entropia di questo sistema, che possiamo definire **entropia configurazionale**. Inoltre, dal momento che la variazione di entropia è riconducibile al mescolamento dei gas, si parla di **entropia di mescolamento**.

Se i due gas sono **differenti**, la variazione di entropia $\Delta\tilde{S} = \tilde{S}_{\text{fin}} - \tilde{S}_{\text{in}}$ tra lo stato finale e quello iniziale ottenuta con il calcolo "termodinamico" utilizzando la (16.14), risulta essere:

$$\Delta\tilde{S} = k_B(N_1 + N_2)\ln(V_1 + V_2) - (k_B N_1 \ln V_1 + k_B N_2 \ln V_2)$$

dove, grazie all'additività, dell'entropia:

$$\tilde{S}_{\text{in}} = \left(\frac{3}{2}k_B N_1 \ln T + k_B N_1 \ln V_1\right) + \left(\frac{3}{2}k_B N_2 \ln T + k_B N_2 \ln V_2\right) + C$$

e

$$\tilde{S}_{\text{fin}} = \frac{3}{2}k_B(N_1 + N_2)\ln T + k_B(N_1 + N_2)\ln(V_1 + V_2) + C,$$

dove C è una costante di integrazione. Se definiamo:

$$f = \frac{N_1}{N} = \frac{V_1}{V}$$

con $N = N_1 + N_2$ e $V = V_1 + V_2$, possiamo scrivere:

$$\Delta\tilde{S} = -k_B N [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)]$$

e, considerando lo stesso numero di particelle e lo stesso volume iniziale per i gas ($f = 1/2$):

$$\Delta\tilde{S} = k_B N \ln 2 > 0,$$

come deve essere per un processo spontaneo, irreversibile. Tuttavia, questo risultato è vero se i due gas sono in qualche modo *differenti*. Se, però, partiamo ponendo nei due scomparti lo **stesso gas** costituito da particelle indistinguibili, allora la **variazione di entropia deve essere nulla**, in quanto è possibile ricostituire lo stato termodinamico iniziale in modo reversibile semplicemente inserendo nuovamente il setto (assumiamo, chiaramente,

che il togliere e mettere il setto non richieda lavoro). È questa l'essenza del **paradosso di Gibbs**.

In presenza di due gas differenti, l'**aumento di entropia** indica che, per ristabilire le condizioni iniziali, occorre lasciare una qualche traccia nell'ambiente risultando in **processo irreversibile**. Se i due gas sono della medesima specie sono anche **indistinguibili**: per ripristinare lo stato termodinamico iniziale è sufficiente rimettere il setto senza intervenire sul gas compiendo lavoro esterno: la variazione di entropia è nulla come deve essere per un **processo reversibile**. Esiste, quindi, una **discontinuità** nella variazione di entropia calcolata utilizzando la termodinamica quando si passa da gas differenti a gas identici. Il problema è dunque l'**indistinguibilità delle particelle** e, qui, entra in gioco anche la **meccanica quantistica**!

Discontinuità dell'entropia

In presenza di due gas **differenti**, la variazione di entropia ricavata con il calcolo "statistico" grazie alla (16.15) e, quindi, anche alla meccanica quantistica, è:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B N_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1} \right) + k_B N_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_2} \right) - k_B N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - k_B N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} \\ &= k_B (N_1 + N_2) \ln (V_1 + V_2) - (k_B N_1 \ln V_1 + k_B N_2 \ln V_2), \end{aligned}$$

che è la stessa ottenuta del caso "termodinamico", $\Delta \tilde{S}$.

Passiamo a studiare il caso di due gas **identici**. Ora la variazione di entropia, ottenuta sempre con il calcolo "statistico", risulta:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) - k_B N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - k_B N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} \\ &= k_B (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{k_B T}{p} \frac{1 + V_2/V_1}{1 + N_2/N_1} \right) - k_B (N_1 + N_2) \ln \frac{k_B T}{p} = 0. \end{aligned}$$

Quindi $\Delta S = 0$ come ci si aspetta (e deve essere).

16.10 La statistica di Fermi-Dirac

La statistica di Fermi-Dirac si applica a N particelle identiche e indistinguibili ma tali per cui ogni livello energetico può contenere al più una sola particella. Particelle di questo tipo soddisfano il **principio di esclusione di Pauli** e, in onore di Enrico Fermi, sono chiamate **fermioni**.

Fermioni

Il numero di modi W_i in cui è possibile distribuire n_i particelle indistinguibili su $g_i \geq n_i$ livelli degeneri di energia E_i , con il vincolo che ce ne stia **una sola per livello**, è dato da:

$$W_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

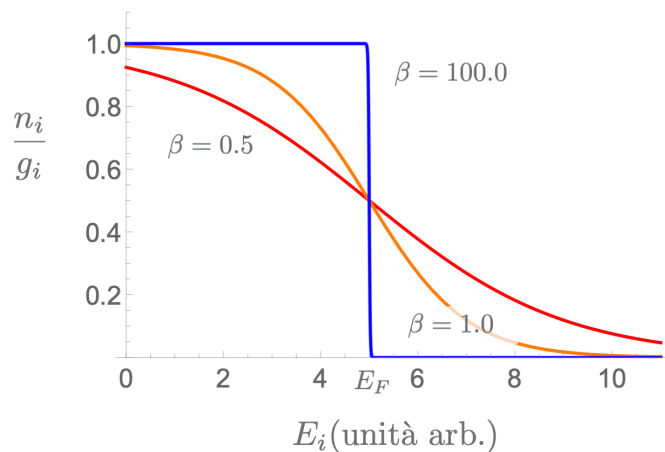


Figura 16.4: Andamento della statistica di Fermi-Dirac in funzione di E_i per diversi valori di β .

e la probabilità termodinamica complessiva per tutti i livelli sarà:

$$\begin{aligned} W &= W_1 W_2 \dots \\ &= \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \end{aligned}$$

Procedendo in modo simile a quanto abbiamo fatto per ricavare la statistica di Maxwell-Boltzmann e sempre nel limite $g_i \gg n_i$ si ottiene:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1}$$

dove α e β sono i moltiplicatori di Lagrange. Ponendo:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{e} \quad \alpha = -\beta E_F,$$

Energia di Fermi dove E_F è la cosiddetta **energia di Fermi**, si ha:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\beta(E_i - E_F)} + 1}, \quad (16.16)$$

Statistica di Fermi-Dirac che è nota come la **statistica di Fermi-Dirac**. La figura 16.4 mostra l'andamento della statistica di Fermi-Dirac in funzione dell'energia dei livelli E_i per diversi valori di β . Si nota che per alti valori di β (basse temperature) in pratica solo i livelli con energia $E_i \leq E_F$ sono occupati. La statistica di Fermi-Dirac è impiegata per lo studio degli elettroni nei solidi.

Nel limite di **bassa densità**, in cui $n_i \ll 1$, dalla (16.16) si ottiene:

$$e^{\beta(E_i - E_F)} \gg 1,$$

e la statistica di Fermi–Dirac si riduce a quella di Maxwell–Boltzmann:

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i},$$

dove Z è la funzione di partizione. Anche nel limite di **alte temperature**, per cui le particelle tendono ad occupare livelli molto energetici, nel caso in cui $\beta(E_i - E_F) \gg 1$ si ha ancora $n_i \ll 1$, riducendosi alla statistica di Maxwell–Boltzmann.

16.11 La statistica di Bose–Einstein

Consideriamo un sistema di N particelle identiche e indistinguibili e troviamo la statistica a cui esse obbediscono quando vengono distribuite sui vari livelli energetici disponibili. Queste particelle sono dette **bosoni** in onore di Satyendra Bose. Bosoni

Seguendo un ragionamento analogo a quanto fatto per ottenere la statistica di Maxwell–Boltzmann, il numero di modi W_i in cui è possibile distribuire n_i particelle indistinguibili su g_i livelli degeneri di energia E_i è (si veda l'appendice B):

$$W_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

e, considerando tutti i livelli, la probabilità termodinamica sarà:

$$\begin{aligned} W &= W_1 W_2 \dots \\ &= \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}. \end{aligned}$$

Procedendo alla massimizzazione di W in modo simile a quanto fatto per la statistica di Maxwell–Boltzmann si ottiene, sempre nel limite $g_i \gg n_i$ otteniamo:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} - 1}, \quad (16.17)$$

che è nota come **statistica di Bose–Einstein**. In questo caso si può dimostrare che $\alpha = -\beta\mu$ dove μ è il **potenziale chimico**, mentre $\beta = (k_B T)^{-1}$. Statistica di Bose–Einstein

Seguendo un ragionamento analogo a quanto fatto per la statistica di Fermi–Dirac, anche quella di Bose–Einstein si riduce alla statistica di Maxwell–Boltzmann nel limite di **bassa densità** e in quello di **alte temperature**.

L'approccio assiomatico alla termodinamica dell'equilibrio

ANCORA NON ESISTE un consenso su come presentare gli aspetti fondamentali della termodinamica. In questi *Appunti* abbiamo scelto di partire dai lavori di Carnot, Kelvin e Clausius basandoci sui principi della termodinamica. Però, come abbiamo notato dal capitolo sulla meccanica statistica, possiamo anche seguire un approccio alla Boltzmann, partendo, quindi, dalla statistica delle molecole e riottenere i principi della termodinamica. Un altro approccio può prendere spunto da considerazioni sulla topologia dello spazio delle fasi e sull'irreversibilità. In questo capitolo mostreremo come, partendo da alcuni postulati fondamentali, sia possibile ricostruire tutta l'impalcatura della termodinamica dell'equilibrio. È questo l'approccio proposto da Herbert B. Callen.¹

17.1 L'approccio assiomatico

Parlando della termodinamica, Callen scrive nel suo *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons):

«La termodinamica [...] non rivendica un dominio unico di sistemi su cui afferma il primato, né introduce una nuova legge universale analoga alle equazioni di Newton o Maxwell. Contrariamente alla specialità della meccanica e dell'elettromagne-

¹Personalmente ho apprezzato come compendio del lavoro di Callen l'esposizione fatta in H. C. Öttinger, *Beyond Equilibrium Thermodynamics* (John Wiley & Sons).

tismo, il segno distintivo della termodinamica è la generalità. Generalità dapprima nel senso che la termodinamica si applica a tutti i tipi di sistemi in aggregazione macroscopica, e, in secondo luogo, nel senso che la termodinamica non prevede valori numerici specifici per le quantità osservabili. La termodinamica, invece, impone limiti (disuguaglianze) sui processi fisici ammessi e stabilisce relazioni tra proprietà apparentemente non correlate.»

Queste parole si traducono nell'approccio assiomatico, che con quattro postulati permette di descrivere la termodinamica dell'equilibrio di qualsiasi sistema. Come stiamo per vedere, questo approccio si basa sul ruolo principale delle **variabili estensive**, come l'entropia e l'energia interna, mentre quanto discusso fino ad ora metteva in primo piano quelle **intensive**, come la temperatura e la pressione.

17.2 Stato ed energia interna

Per arrivare al primo postulato e mostrarne, per così dire, la naturalezza, partiamo con alcune osservazioni. Innanzitutto notiamo che uno **stato** di un **sistema isolato** è descritto da un **insieme finito** di variabili, dette **variabili di stato**, che indichiamo con $\{X_1, X_2, \dots\}$. L'**energia interna** deve essere una di queste variabili di stato trattandosi di una manifestazione macroscopica di ben definiti principi di conservazione dell'energia. Infatti, come visto nel capitolo 7, l'energia interna può essere introdotta partendo dal teorema dell'energia cinetica e dalla forze conservative interne al sistema stesso.

In secondo luogo è chiaro che tutti i sistemi fisici tendono verso uno stato particolare che è determinato da fattori intrinseci ad esso, cioè ad uno stato che non è dovuto ad influenze esterne applicate in precedenza. Questi stati sono *indipendenti dal tempo per definizione* e sono detti **stati di equilibrio**.

Stati di equilibrio

Queste osservazioni ci portano al primo postulato:

POSTULATO I

Esistono stati particolari, detti stati di equilibrio, che, macroscopicamente, sono caratterizzati completamente specificando l'energia interna e un insieme finito di parametri $\{X_1, \dots, X_t\}$ che vanno elencati in modo specifico.

I parametri $\{X_1, \dots, X_t\}$ solitamente sono il volume V e il numero di moli n_1, \dots, n_r dei componenti chimicamente puri del sistema. Avrete notato che i parametri a cui abbiamo fatto riferimento sono **parametri estensivi** e, come tali, il valore complessivo in presenza di un sistema composito è la somma dei loro valori in ogni singolo sottosistema.

Seguendo lo stesso il ragionamento fatto nel capitolo 7, che era partito dall'energia cinetica e dalle forze interne conservative del sistema per arrivare al lavoro coordinato e a quello lavoro caotico, da questo postulato si arriva alla **definizione di calore e lavoro**. Così, da considerazioni fenomenologiche, si giunge anche alla seguente **equazione di bilancio**:

$$dU = \delta Q - \delta L, \quad (17.1)$$

Equazione di bilancio

ovvero, la forma differenziale del **primo principio della termodinamica**, che risulta quindi essere una conseguenza del postulato I. Sottolineiamo che calore e lavoro sono forme di *trasferimento di energia*, infatti l'energia non può essere considerata come "somma" di calore e lavoro.

Primo principio

Perché un sistema rimanga in equilibrio occorrono dei **vincoli** e, quando questi vengono rimossi, si avrà un'evoluzione verso nuovi stati di equilibrio. Il problema basilare consiste nel determinare lo stato di equilibrio che segue dalla rimozione di uno o più vincoli in un **sistema isolato e composito**. Perché si possa risolvere questo problema, è necessario introdurre una nuova funzione dei parametri estensivi: l'**entropia**.

17.3 I postulati dell'entropia

Partendo dalla cosiddetta *termodinamica dei cicli*, l'entropia emerge in modo naturale dal secondo principio, permettendo di formalizzare quanto osservato nei processi spontanei. Nell'approccio assiomatico, l'esistenza dell'entropia viene postulata, è un punto di partenza:

POSTULATO II

Esiste una funzione S dei parametri estensivi (chiamata entropia) definita per tutti gli stati di equilibrio, che ha la seguente proprietà: in un sistema composito, isolato e in assenza di vincoli il valore assunto dai parametri è quello che massimizza l'entropia rispetto ai valori che essa può assumere in tutti i possibili stati di equilibrio vincolato.

Insieme a questo postulato, abbiamo anche il seguente:

POSTULATO III

L'entropia di un sistema composito è additiva sui sottosistemi costituenti e, quindi, risulta essere una funzione omogenea del primo ordine dei parametri estensivi. L'entropia è inoltre continua, differenziabile ed è una funzione monotona crescente dell'energia interna.

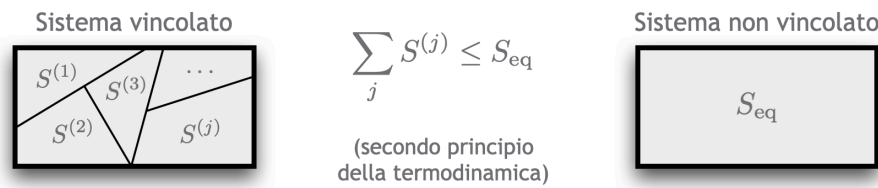


Figura 17.1: Relazione tra l'entropia totale $\sum_j S^{(j)}$ di un sistema vincolato in cui ogni sottosistema è in equilibrio se preso singolarmente e l'entropia del sistema complessivo, S_{eq} , una volta raggiunto l'equilibrio.

I postulati precedenti ci permettono di scrivere l'**equazione fondamentale**:

$$S = S(U, X_1, \dots, X_t), \quad (17.2)$$

che ha la proprietà (omogeneità del primo ordine dei parametri estensivi):

$$S(\lambda U, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda S(U, X_1, \dots, X_t)$$

dove λ è un parametro. Inoltre, dal postulato III segue la relazione:

$$\sum_j S^{(j)} \leq S_{\text{eq}},$$

dove $S^{(j)}$ è l'entropia della componente j -esima (in equilibrio quando presa singolarmente) di un sistema composito separato da vincoli e S_{eq} è l'entropia del sistema complessivo all'equilibrio una volta rimossi i vincoli, come illustrato nella figura 17.1. Da questi postulati, quindi, segue il **secondo principio della termodinamica**.

Secondo principio

Il fatto che S sia una funzione *continua, differenziabile e monotona crescente* di U ci permette di invertire l'equazione fondamentale (17.2) passando da quella che si chiama **rappresentazione dell'entropia** a quella che è detta **rappresentazione dell'energia**, ovvero:

$$U = U(S, X_1, \dots, X_t). \quad (17.3)$$

Le equazioni fondamentali contengono le informazioni su tutte le proprietà termodinamiche del sistema, quali le equazioni di stato, le capacità termiche, la compressibilità, i coefficienti di espansione e il comportamento delle fasi, per elencarne alcune. Tuttavia, per molti sistemi fisici non esiste una forma analitica delle equazioni fondamentali, ma la loro mera esistenza permette di stabilire delle relazioni tra differenti proprietà termodinamiche e ne vedremo degli esempi nei prossimi paragrafi. In sintesi, le equazioni fondamentali sono l'**essenza della termodinamica**.

Se differenziamo l'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'energia, otteniamo:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial X_1} \right)_{S, X_2, \dots} dX_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial X_t} \right)_{S, X_1, \dots} dX_t, \quad (17.4)$$

da cui possiamo *definire* la **temperatura termodinamica**:

$$T(S, X_1, \dots, X_t) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, \dots}, \quad (17.5)$$

e le **forze termodinamiche**:

$$P_i(S, X_1, \dots, X_t) = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots}. \quad (17.6)$$

Le (17.5) e (17.6) sono **equazioni di stato termodinamiche** e, come tali, Equazioni di stato termodinamiche contengono solo un'informazione parziale sul sistema. È importante osservare che, muovendoci nell'ambito assiomatico, il legame tra la temperatura termodinamica e la temperatura "fisica" deve comunque essere dimostrato, come va dimostrato quello delle forze termodinamiche con quelle "meccaniche". Affronteremo questa questione nei prossimi paragrafi.

Confrontando l'equazione di bilancio (17.1), che non è un differenziale esatto, con la (17.4) riscritta in funzione della temperatura termodinamica T e delle forze termodinamiche P_i :

$$dU = T dS + \sum_i P_i dX_i, \quad (17.7)$$

che invece è un differenziale esatto, arriviamo a concludere che, per trasformazioni quasi-statiche reversibili:

$$\delta Q = T dS \quad \text{e} \quad \delta L = - \sum_i p_i^{(e)} dX_i,$$

dove $p_i^{(e)}$ sono le **forze meccaniche esterne** e, quindi, le forze $p_i = -P_i$ sono quelle meccaniche **interne**.

Cosa succede quando la *temperatura termodinamica* diventa nulla? Il terzo principio (si veda il capitolo 13) afferma che per un sistema in equilibrio termodinamico per $T \rightarrow 0$ anche $S \rightarrow 0$. Tuttavia, per quanto detto sopra, nell'ambito assiomatico la temperatura termodinamica null'altro è che la derivata parziale dell'energia interna U fatta rispetto all'entropia S del sistema. Questo non ci dà alcuna informazione sul comportamento della *funzione* S . Diventa quindi necessario un quarto postulato che racchiuda l'essenza del **terzo principio della termodinamica**. Terzo principio

POSTULATO IV

L'entropia di ogni sistema (in equilibrio termodinamico) si annulla nello stato per cui:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, \dots} = 0.$$

17.4 Le equazioni di Eulero e di Gibbs–Duhem

Come abbiamo postulato per l'entropia, anche l'energia interna risulta essere una funzione *omogenea di primo ordine delle variabili estensive*, cioè:

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t).$$

Se differenziamo la relazione precedente rispetto al parametro λ e poi poniamo $\lambda = 1$, si ricava la cosiddetta **equazione di Eulero**:

$$U = TS + \sum_i P_i X_i,$$

in cui compaiono sia le variabili estensive S e X_i , ma anche quelle *intensive* T e P_i . Differenziando l'equazione di Eulero e utilizzando la (17.7) otteniamo l'equazione di Gibbs–Duhem:

Equazione di
Gibbs–Duhem

$$SdT + \sum_i X_i dP_i = 0,$$

in cui troviamo i differenziali dei parametri intensivi.

17.5 Applicazione: gas o liquido

Prima di procedere oltre, per chiarire le idee consideriamo un esempio fisico classico in termodinamica: n moli di un gas o di un liquido contenute in un volume V . I parametri estensivi che caratterizzano il sistema, oltre all'energia interna U , sono, quindi, n e V . In questo caso specifico il differenziale dell'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'energia diventa:

$$dU = T dS - p dV + \mu dn,$$

dove abbiamo introdotto delle nuove coordinate termodinamiche intensive, ovvero la **temperatura termodinamica**:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n},$$

la **pressione termodinamica**:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n},$$

e il **potenziale chimico**:

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

Diventa chiaro che le coordinate intensive sono le coniugate delle estensive.

L'equazione di Gibbs–Duhem corrispondente diventa:

$$d\mu = -s dT + v dp,$$

dove $s = S/n$ è l'entropia specifica molare e $v = V/n$ il volume specifico molare.

Quando sono presenti più componenti puri, l'equazione fondamentale diventa:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i,$$

e, grazie all'equazione di bilancio (17.1), possiamo scrivere:

$$T dS = \delta Q - \sum_i \mu_i dn_i,$$

che generalizza quanto ottenuto nei capitoli precedenti. Ora, infatti, scopriamo che, tramite i potenziali chimici, la variazione dell'energia interna o dell'entropia può avere anche un contributo riconducibile agli **scambi di materia** tra sistema e ambiente o alla variazione delle quantità dei componenti oppure al trasporto di materia tra sottosistemi di un sistema composito.

Ricaviamo, ora, l'equazione fondamentale nel caso specifico di n moli un **gas ideale monoatomico**. Dal momento che il numero di moli è fissato possiamo porre $dn = 0$ e l'equazione fondamentale ci dà:

Gas ideale
monoatomico

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (17.8)$$

con:

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad \Rightarrow \quad T(U) = \frac{2U}{3R},$$

e

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad T(V) = \frac{pV}{nR}.$$

Sostituendo nella (17.8) e integrando si ricava l'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'entropia:

$$\begin{aligned} S(U, V, n) &= \frac{3}{2} nR \ln U + nR \ln V + \mathcal{C} \\ &= n c_V \ln U + nR \ln V + \mathcal{C} \end{aligned}$$

con \mathcal{C} costante di integrazione e c_V è il calore specifico a volume costante. Quest'ultima relazione ci permette di scrivere anche l'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'energia:

$$\begin{aligned} U(S, V, n) &= \frac{\mathcal{A}}{V^{2/3}} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{S}{nR}\right) \\ &= \frac{\mathcal{A}}{V^{2/3}} \exp\left(\frac{S}{n c_V}\right), \end{aligned}$$

dove \mathcal{A} è una costante opportuna.

17.6 L'equilibrio termodinamico e i processi virtuali

Per studiare l'equilibrio dei sistemi termodinamici risulta molto utile il concetto di **processo virtuale**, che andiamo a descrivere in questo paragrafo.

Il postulato II afferma che, dato un sistema vincolato, la rimozione dei vincoli fa evolvere il sistema verso un nuovo stato di equilibrio non vincolato cosicché si abbia una variazione positiva dell'entropia, $\Delta S = S_{\text{eq}} - S_{\text{vin}} > 0$, dove $S_{\text{vin}} = \sum_j S^{(j)}$, essendo $S^{(j)}$ l'entropia del j -esimo sistema, mentre S_{eq} è l'entropia del sistema complessivo all'equilibrio.

Supponiamo, invece, di avere un sistema isolato non vincolato in equilibrio, caratterizzato da un'energia U , e immaginiamo un processo che lo porti momentaneamente **fuori equilibrio**. È questo un processo virtuale, come, ad esempio, una fluttuazione microscopica di energia. Inseriamo, a questo punto, un vincolo in modo da dividere il nostro sistema iniziale in due sottosistemi che avranno energia $U^{(1)} \neq U^{(2)}$ per via della fluttuazione. Operando in tal modo abbiamo ottenuto un nuovo sistema in **equilibrio vincolato** che, in accordo con il postulato II, avrà un'entropia **massima** rispetto alle variabili estensive $U^{(1)}$ e $U^{(2)}$. Da questo segue che per un **processo virtuale infinitesimo** deve essere:

Processo virtuale
infinitesimo

$$\delta S = 0,$$

dove il simbolo “ δ ” sta ad indicare che si tratta di un processo “virtuale”. Questa condizione ci permette di studiare l'equilibrio dei sistemi termodinamici, quali l'equilibrio termico e meccanico.

17.7 L'equilibrio termico e il principio zero

Fino ad ora non abbiamo ancora introdotto la “temperatura” come è stata vista nei capitoli precedenti, ma solo a livello astratto, come variabile coniugata dell'entropia. È arrivato il momento di affrontare la questione.

Consideriamo un sistema isolato in equilibrio termico con energia U e studiamo la condizione di equilibrio mediante un processo virtuale caratterizzato da una fluttuazione infinitesima di energia dU . Inserendo un vincolo opportuno, possiamo identificare due sottosistemi che, rispetto al caso non vincolato, hanno una variazione infinitesima di energia pari a:

$$dU^{(1)} = dU \quad \text{e} \quad dU^{(2)} = -dU.$$

Da quanto visto nel paragrafo precedente, dobbiamo richiedere la stazionarietà rispetto al processo virtuale che, in questo caso, si scrive:

$$\delta S = dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0.$$

Tuttavia, partendo dall'equazione fondamentale sappiamo che la *temperatura termodinamica* dei due sottosistemi è data da:

$$T^{(k)} = \left(\frac{\partial U^{(k)}}{\partial S^{(k)}} \right)_{V^{(k)}, n^{(k)}},$$

e, quindi:

$$dS^{(k)} = \frac{dU^{(k)}}{T^{(k)}}.$$

Sostituendo sopra si ottiene:

$$\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU = 0 \quad \Rightarrow \quad T^{(1)} = T^{(2)}.$$

Se generalizziamo questo ragionamento basato sui processi virtuali a un numero qualsiasi di sottosistemi del nostro sistema isolato originario, si ottiene che la variabile intensiva T che abbiamo introdotto, per così dire, matematicamente e in maniera astratta, deve essere uniforme. Poiché il sistema è in equilibrio termico, identifichiamo la *temperatura termodinamica* con il suo *indice dello stato termico*, per dirla alla Maxwell, oppure, più semplicemente con la sua... temperatura!

Comprendete che, applicando un ragionamento analogo a sistemi differenti messi a contatto diatermano, arriviamo in modo naturale al **principio zero della termodinamica**. Principio zero

17.8 L'equilibrio termico e meccanico

Nel paragrafo precedente abbiamo supposto che ci fosse una fluttuazione di energia per inquadrare l'equilibrio termico nel nostro approccio assiomatico. Adesso consideriamo un sistema in equilibrio termico e anche meccanico e immaginiamo di avere un processo virtuale a cui associamo non solo una fluttuazione di energia dU , ma anche una di volume dV . Ancora una volta partiamo dall'equazione fondamentale, che ci porta a scrivere:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

e ricordiamo che la *pressione termodinamica* del sistema è definita come:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n}.$$

Se, ora, immaginiamo di porre un vincolo che divida il sistema iniziale in due sottosistemi in modo che differiscono di un'energia infinitesima paria a $dU = dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ e di un volume infinitesimo $dV = dV^{(1)} = -dV^{(2)}$, richiedendo la stazionarietà del processo virtuale, $\delta S = dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0$, otteniamo:

$$\left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV = 0,$$

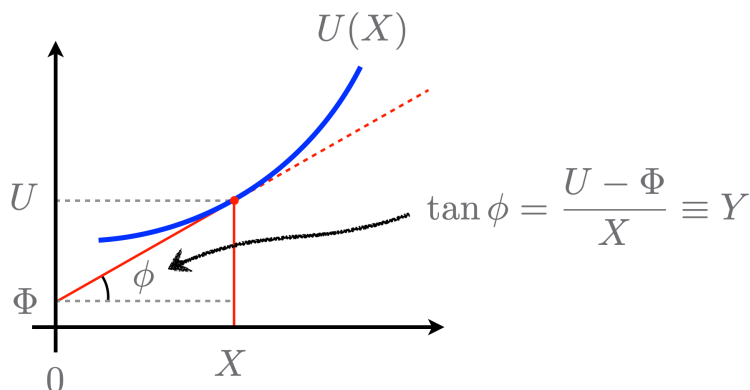


Figura 17.2: Legame tra una funzione $U(X)$ e la sua trasformata di Legendre $\Phi(Y)$. Si veda il testo per i dettagli.

da cui:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \text{e} \quad p^{(1)} = p^{(2)}.$$

Ed ecco che, generalizzando a un numero qualsiasi di processi virtuali e di sottosistemi corrispondenti, possiamo identificare la *pressione termodinamica* con quello che è un indicatore universale di equilibrio meccanico, ovvero la pressione.

17.9 Le trasformate di Legendre

L'energia interna e l'entropia sono quindi di fondamentale importanza per l'approccio assiomatico, ma non sono di molta utilità pratica, in quanto spesso le grandezze di interesse e facilmente accessibili nei laboratori sono quantità intensive, come la temperatura e la pressione. Queste sono anche quelle che possono essere controllate meglio negli esperimenti rispetto alle loro coniugate estensive, ovvero l'entropia e il volume, rispettivamente, a cui sono legate tramite le equazioni di stato:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} \quad \text{e} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n},$$

dove abbiamo considerato $U(S, V, n)$.

Consideriamo una funzione generica $U(X)$, come rappresentato nella figura 17.2 dove abbiamo rappresentato anche la retta tangente alla funzione nel punto X che interseca l'asse delle ordinate nel punto Φ formando un angolo ϕ con l'orizzontale. Se $Y = \tan \phi$, per definizione abbiamo:

$$Y = \frac{U - \Phi}{X},$$

ovvero:

$$\Phi = U - YX, \tag{17.9}$$

ottenendo una nuova funzione $\Phi(Y)$, che si indica anche come $U[Y]$, ed è detta **trasformata di Legendre** di U relativa a Y . Derivando $U(X)$ e $\Phi(Y)$ si ottiene:

$$\frac{dU}{dX} = Y \quad \text{e} \quad \frac{d\Phi}{dY} = -X,$$

mentre per le derivate seconde si ha:

$$\frac{d^2U}{dX^2} = \frac{dY}{dX} \quad \text{e} \quad \frac{d^2\Phi}{dY^2} = -\frac{dX}{dY},$$

e, quindi (si veda l'appendice C):

$$\frac{d^2U[Y]}{dY^2} = -\frac{1}{\left(\frac{d^2U}{dX^2}\right)}. \quad (17.10)$$

Quest'ultimo risultato ci porta a concludere che la trasformata di Legendre ha **concavità opposta** rispetto alla funzione originaria. Vedremo che da questa considerazione seguiranno risultati fisici molto importanti quando parleremo delle funzioni di risposta.

Se si è in presenza di più variabili abbiamo:

$$U(X_1, X_2, \dots), \quad dU = \sum_i Y_i dX_i, \quad \text{e} \quad Y_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{(X_j \neq X_i)}.$$

e la trasformata di Legendre relativa ad esempio a Y_r e Y_s si scrive:

$$\begin{aligned} U[Y_r, Y_s] &= \Phi(X_1, \dots, X_{r-1}, Y_r, X_{r+1}, \dots, X_{s-1}, Y_s, X_{s+1}, \dots) \\ &= U - Y_r X_r - Y_s X_s, \end{aligned}$$

da cui segue anche:

$$d\Phi = \sum_{i \neq r, s} Y_i dX_i - X_r dY_r - X_s dY_s.$$

17.10 I potenziali termodinamici

Le trasformate di Legendre permettono di trasformare le equazioni fondamentali in nuove funzioni, dette **potenziali termodinamici**, preservandone la natura fondamentale, ovvero il fatto di contenere tutte le informazioni riguardanti le proprietà termodinamiche del sistema. I potenziali termodinamici, infatti, definiscono l'evolvere di un sistema verso l'equilibrio e sono legati tra di loro grazie alla trasformata di Legendre. Per comprenderne meglio l'utilità, consideriamo un sistema che occupa un volume V e contiene $\{n_i\}$ moli di diverse componenti. La rappresentazione dell'energia $U(S, V, \{n_i\})$ del sistema ci porta a scrivere:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (17.11)$$

dove μ_i indica il potenziale chimico della specie i -esima.

17.10.1 L'entalpia

L'entalpia, che abbiamo incontrato nel capitolo dedicato ai potenziali termodinamici (si veda il paragrafo 15.2), è la trasformata di Legendre dell'energia interna $U(S, V, \{n_i\})$ rispetto alla pressione p che corrisponde alla variabile coniugata del volume V , in formula:

$$\begin{aligned} U[p] &= U + pV \\ &= H(S, p, \{n_i\}), \end{aligned}$$

da cui segue il differenziale:

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= T dS + V dp + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned}$$

e abbiamo utilizzato la (17.11). Questo potenziale termodinamico è utile per un **sistema chiuso a pressione costante e ad entropia costante**: il volume può variare ma il sistema non scambia calore con l'ambiente.

17.10.2 L'energia libera di Helmholtz

L'energia libera di Helmholtz, introdotta nel paragrafo 15.6, è invece la trasformata di Legendre dell'energia interna relativa alla temperatura T che è la variabile coniugata dell'entropia S :

$$\begin{aligned} U[T] &= U - TS \\ &= F(T, V, \{n_i\}), \end{aligned}$$

da cui segue il differenziale:

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= -p dV - S dT + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned}$$

e abbiamo utilizzato la (17.11). L'energia libera di Helmholtz è dunque il potenziale termodinamico in un **sistema chiuso a temperatura costante**, cioè in **equilibrio termico**.

17.10.3 L'energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs o entalpia libera, discussa nel paragrafo 15.9, è la trasformata di Legendre dell'energia interna rispetto alla temperatura T , la variabile coniugata dell'entropia S , e alla pressione p , la variabile coniugata del volume V :

$$\begin{aligned} U[T, p] &= U - TS + pV \\ &= G(T, p, \{n_i\}), \end{aligned}$$

da cui segue il differenziale:

$$\begin{aligned} dG &= dU - T dS - SdT + p dV + V dp \\ &= -SdT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i, \end{aligned}$$

e abbiamo utilizzato ancora una volta la (17.11). Questo potenziale termodinamico si utilizza per descrivere un **sistema chiuso in equilibrio termico e meccanico**.

17.10.4 Il potenziale gran-canonic

Il potenziale gran-canonic si riferisce ad un **sistema aperto in equilibrio termico e chimico** ed è la trasformata di Legendre dell'energia interna relativa alla temperatura T , variabile coniugata dell'entropia S , e ai potenziali chimici μ_i , le variabili coniugate del numero di moli n_i :

$$\begin{aligned} U[T, \{\mu_i\}] &= U - TS - \sum_i \mu_i n_i \\ &= \Omega(T, V, \{\mu_i\}), \end{aligned}$$

da cui segue il differenziale:

$$\begin{aligned} d\Omega &= dU - T dS - SdT - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i \\ &= -SdT - p dV - \sum_i n_i d\mu_i, \end{aligned}$$

e abbiamo utilizzato la (17.11).

17.10.5 Equazioni di Eulero

Nella rappresentazione dell'energia, l'equazione di Eulero si scrive esplicitamente come:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i,$$

da cui possiamo ricavare le equazioni di Eulero per i potenziali termodinamici introdotti sopra:

$$\begin{aligned} H = U + pV &\quad \rightarrow \quad H = TS + \sum_i \mu_i n_i, \\ F = U - TS &\quad \rightarrow \quad F = -pV + \sum_i \mu_i n_i, \\ G = U + pV - TS &\quad \rightarrow \quad G = \sum_i \mu_i n_i. \end{aligned}$$

17.11 Criteri di stabilità termodinamica

Le derivate seconde dei potenziali termodinamici, che abbiamo visto nel paragrafo precedente, sono anche alla base delle considerazioni sulla **stabilità termodinamica**.

Innanzitutto osserviamo che il postulato II afferma che, all'equilibrio, i parametri estensivi assumono un valore che massimizza l'entropia del sistema. Dal punto di vista matematico significa che l'ipersuperficie definita nello spazio delle configurazioni dall'equazione fondamentale $S(U, X_1, \dots, X_t)$ si trova necessariamente sotto i piani tangenti ad ogni suo punto. Questo porta a importanti risvolti fisici, tra cui i criteri di stabilità termodinamica di un sistema fisico con ripercussioni anche sulle cosiddette funzioni di risposta.

17.11.1 Rappresentazione dell'entropia e stabilità termodinamica

Se consideriamo l'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'entropia, $S(U, V, n)$, il postulato II ne richiede la **concavità** rispetto alle variabili estensive, il che si traduce nelle seguenti condizioni per le derivate seconde per avere **stabilità termodinamica**:

Concavità
dell'entropia

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,n} \leq 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,n} \leq 0,$$

a cui dobbiamo aggiungere anche la richiesta di positività del determinante della matrice Hessiana:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0,$$

senza la quale si potrebbe avere un punto di sella.

Nel seguito vedremo che, ad esempio, la positività dei calori specifici c_V e c_p e delle compressibilità sono una conseguenza diretta di queste richieste per la stabilità termodinamica.

Per comprendere meglio il significato fisico della concavità dell'entropia, analizziamo l'andamento di S in funzione dell'energia U (un ragionamento analogo vale per tutti i parametri estensivi da cui può dipendere S). Consideriamo un sistema isolato in equilibrio formato da due sottosistemi uguali (stesso volume e temperatura) separati da un pistone, ciascuno con la medesima energia U ed entropia $S(U)$, come illustrato in figura 17.4. In questo modo il sistema complessivo ha un'entropia $2S(U)$ e un'energia $2U$.

Supponiamo, ora, di spostarci dall'equilibrio, aumentando l'energia di uno dei due sottosistemi di ΔU e, quindi, di diminuire quella dell'altro sottosistema della stessa quantità. Nel grafico della figura 17.3 è rappresentato l'andamento dell'entropia in funzione di U per ciascuno dei sottosistemi. Si

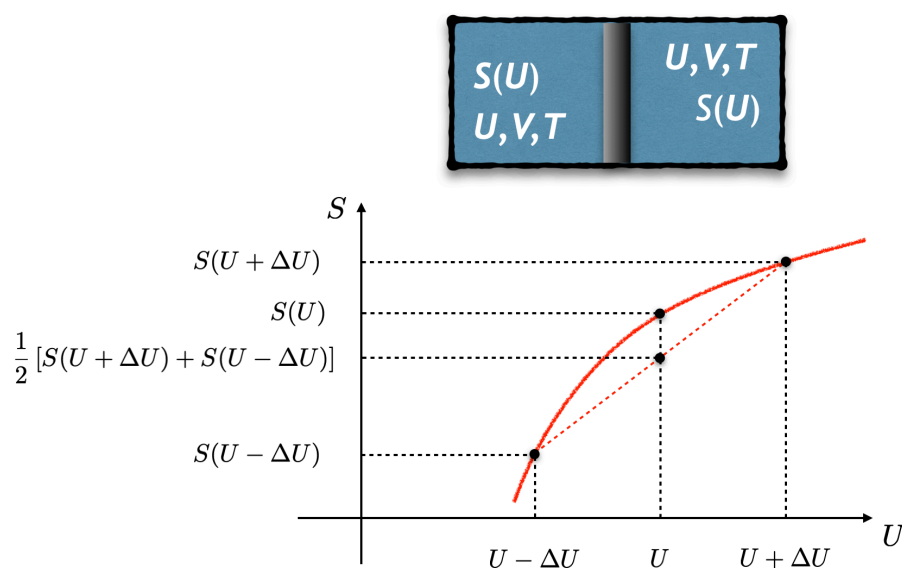


Figura 17.3: Concavità dell'entropia rispetto alle variabili estensive. Si veda il testo per i dettagli.

nota che:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,n} \leq 0.$$

Nel grafico abbiamo indicato anche il valore dell'entropia $S(U \pm \Delta U)$ e, da considerazioni geometriche, si vede che:

$$2S(U) \geq S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U).$$

Questo risultato ci dice che la variazione di energia ha portato il sistema fuori equilibrio, infatti l'entropia totale dopo la perturbazione, cioè la somma $S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U)$, risulta minore di quella iniziale, $2S(U)$, confermando che quest'ultima configurazione è quella di equilibrio (massima entropia), in accordo con il postulato II e ... con il secondo principio della termodinamica!

Se nell'esempio precedente avessimo invertito la concavità dell'entropia, considerandola una funzione convessa delle variabili estensive come mostrato in figura 17.4, operando in maniera analoga a quanto fatto sopra si otterrebbe:

$$2S(U) \leq S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U),$$

ma questo significa che il sistema evolverebbe *spontaneamente* in una configurazione ad entropia maggiore in cui i due sottosistemi avrebbero un'energia differente, spostandosi da una chiara configurazione simmetrica di equilibrio verso una asimmetrica di non equilibrio!

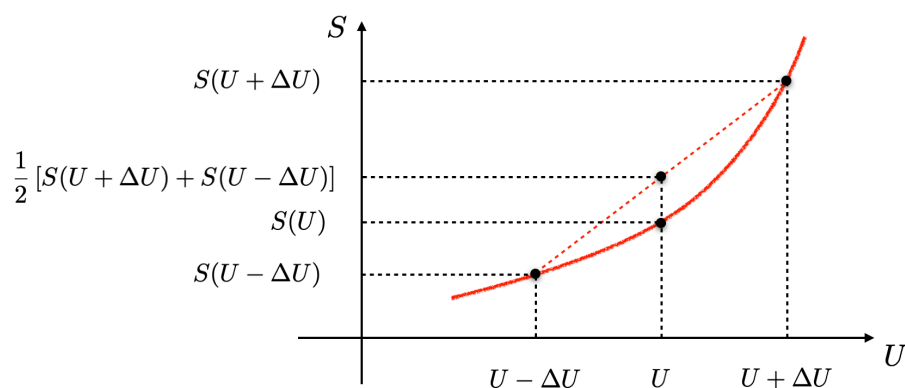


Figura 17.4: Se l'entropia fosse una funzione convessa delle variabili estensive si avrebbe un assurdo: un sistema evolverebbe spontaneamente verso una situazione fuori equilibrio. Si veda il testo per i dettagli.

17.11.2 Rappresentazione dell'energia e stabilità termodinamica

Passiamo, ora, alla rappresentazione dell'energia sempre nel caso specifico di $U = U(S, V, n)$. La **stabilità termodinamica** ci porta ad avere:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n} \geq 0, \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,n} \geq 0$$

insieme alla condizione sulla matrice Hessiana:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \geq 0.$$

17.11.3 Potenziali termodinamici e stabilità termodinamica

Nel capitolo 15 abbiamo già visto che l'equilibrio termodinamico è associato a condizioni di estremalità dei potenziali termodinamici. In particolare, ricordando che anche l'entropia è un potenziale termodinamico, si ha:

- per un sistema isolato, all'equilibrio l'**entropia è massima**: in ogni processo spontaneo S aumenta;
- per un sistema isotermico a volume costante, l'**energia libera di Helmholtz è minima**: in ogni processo spontaneo isotermico e isocoro F diminuisce;
- per un sistema isotermico a pressione costante, l'**energia libera di Gibbs (l'entalpia libera) è minima**: in ogni processo spontaneo isotermico e isobaro G diminuisce.

I risultati precedenti sulla stabilità termodinamica possono essere estesi facilmente agli altri potenziali termodinamici utilizzando le trasformate di Legendre. Infatti, assegnata la generica trasformata di Legendre:

$$U[P] = U - PX,$$

dalla (17.10) segue che la derivata seconda di U rispetto alla *variabile estensiva* X ha segno opposto rispetto a quella della trasformata $U[P]$ fatta rispetto alla *variabile intensiva coniugata* P , dove ricordiamo che:

$$P = \frac{\partial U}{\partial X}.$$

In tal modo, per l'**entalpia** $H(S, p, n) = U[p]$ si ottiene:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{p,n} \geq 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_{S,n} \leq 0,$$

mentre per l'**energia libera di Helmholtz** $F(T, V, n) = U[T]$ abbiamo:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,n} \leq 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n} \geq 0,$$

e, infine, per l'**energia libera di Gibbs** $G(T, p, n) = U[T, p]$ ricaviamo:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,n} \leq 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,n} \leq 0.$$

Queste condizioni saranno utili nel paragrafo successivo dedicato alle funzioni di risposta.

17.12 Le funzioni di risposta

Quando si studia sperimentalmente un sistema fisico, è possibile identificare delle grandezze che descrivono le variazioni di una variabile termodinamica in funzione della variazione di un'altra variabile termodinamica. Queste grandezze, che hanno una grande importanza, sono dette **funzioni di risposta**, in quanto ci dicono come si modifica un sistema in risposta ad una determinata sollecitazione. Un esempio di funzione di risposta sono le capacità termiche, che indicano, appunto, la risposta di un sistema quando gli si fornisce energia sotto forma di calore.

Nel seguito considereremo a titolo di esempi fondamentali, le capacità termiche a volume e a pressione costante, le compressibilità isoterma e adiabatica e il coefficiente di espansione termica.

17.12.1 La capacità termica a volume o a pressione costante

Quando viene fornita energia sotto forma di calore ad un sistema mantenendone il volume o la pressione costante, si osserva *sempre* un aumento della sua temperatura. Per quanto questa osservazione ci sembra ovvia e scontata, si tratta di una conseguenza dei criteri di stabilità termodinamica.

Se manteniamo il volume di un sistema costante, in presenza di una trasformazione quasi-statica la variazione infinitesima di calore è data da:

$$(\delta Q)_V = dU = T(dS)_V,$$

ne segue che la capacità termica è:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

Ricordando che (si sfrutti, ad esempio, il quadrato termodinamico):

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

otteniamo la seguente condizione per C_V :

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \geq 0,$$

dove abbiamo utilizzato i risultati ottenuti nel paragrafo precedente per il segno della derivata seconda dell'energia libera di Helmholtz.

Analogamente, se è la pressione di un sistema a rimanere costante, la variazione infinitesima di calore è data da:

$$(\delta Q)_p = dH = T(dS)_p,$$

dove H è l'entalpia. La capacità termica corrispondente è:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

L'entropia è legata all'energia libera di Gibbs secondo la relazione:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p,$$

e si ha la condizione seguente per C_p :

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \geq 0,$$

dove, ancora una volta, abbiamo utilizzato i risultati ottenuti nel paragrafo precedente per il segno della derivata seconda dell'energia libera di Gibbs.

17.12.2 Le compressibilità isoterma e adiabatica

Quando *comprimiamo* un sistema, aumentandone la pressione, non capita mai che il suo volume aumenti. Anche questa è una conseguenza della stabilità termodinamica. In questo caso la funzione di risposta di interesse è la compressibilità isoterma:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

se la compressione avviene a temperatura costante, o quella adiabatica (oppure isoentropica):

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S,$$

nel caso in cui non si abbiano scambi di calore. Possiamo riscrivere χ_T e χ_S in funzione dell'energia libera di Gibbs e dell'entalpia come:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T \geq 0,$$

e:

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_S \geq 0,$$

rispettivamente, la cui positività segue da quanto ricavato nel paragrafo precedente partendo dai criteri di stabilità termodinamica.

17.12.3 Il coefficiente di espansione termica

La funzione di risposta che stiamo per trattare ora è già stata introdotta nel capitolo 3. Il coefficiente di espansione termica o di dilatazione termica volumetrica è definito come:²

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (17.12)$$

oppure, in funzione dell'energia libera di Gibbs:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right),$$

essendo V il volume del sistema. La stabilità termodinamica non pone alcuna richiesta sul segno delle derivate seconde miste di G . Infatti, questa funzione di risposta può essere sia positiva, come nel caso dei metalli, o negativa, come accade per l'acqua che solidificandosi si dilata.

²Nel capitolo 3 avevamo utilizzato il simbolo β per indicare questo coefficiente. Qui utilizzeremo invece α per evitare confusione con il parametro $\beta = (k_B T)^{-1}$.

In modo simile possiamo definire il coefficiente di espansione termica lineare:

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p,$$

dove l è la lunghezza del sistema e, come visto nel capitolo 3, $\alpha = 3\alpha_l$.

17.12.4 Relazioni tra le funzioni di risposta

Per n moli di un gas ideale la relazione di Mayer prevede che $C_p - C_V = nR$ oppure, riferendoci ai calori specifici, $c_p - c_V = R$. Grazie all'approccio assiomatico siamo in grado di trovare una relazione più generale per la differenza tra le due capacità termiche.

Se prendiamo n moli di una sostanza pura e scegliamo come variabili termodinamiche T , p e n , possiamo calcolare il differenziale dell'entropia $S(T, p, n)$ ottenendo (n non varia):

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp,$$

ovvero:

$$T dS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (17.13)$$

Analogamente, se consideriamo le variabili T , V e n , si ha:

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV,$$

e, quindi:

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (17.14)$$

Sottraendo membro a membro la (17.13) e la (17.14) ricaviamo:

$$(C_p - C_V) dT = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV - T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp.$$

Utilizzando ora le relazioni di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

abbiamo:

$$(C_p - C_V) dT = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

da cui:

$$dT = \frac{T}{C_p - C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \frac{T}{C_p - C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (17.15)$$

Se scegliamo come variabili indipendenti p e V , allora $T(V, p)$ e, differenziando:

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

che, confrontando il coefficiente di dV con quello della (17.15), ci dà:

$$\frac{T}{C_p - C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p,$$

oppure, utilizzando le identità matematiche presentate nell'appendice C:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ &= -T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \end{aligned}$$

che possiamo riscrivere come:

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T},$$

o, equivalentemente, per i calori specifici:

$$c_p - c_V = \frac{Tv\alpha^2}{\chi_T},$$

dove v è il *volume specifico*. Questo risultato ci porta a concludere che:

- la capacità termica a pressione costante non può essere minore di quella a volume costante, $C_p \geq C_V$;
- nel limite $T \rightarrow 0$ le due capacità termiche vengono a coincidere, ovvero $C_p \rightarrow C_V$;
- se il coefficiente di espansione termica $\alpha = 0$ allora $C_p = C_V$.

Utilizzando le relazioni di Maxwell, la (17.13) e la (17.14) possono essere riscritte nel modo seguente:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

e:

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

rispettivamente. In presenza di un processo ad entropia costante, $dS = 0$, abbiamo:

$$C_p (dT)_S = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (dp)_S \quad \text{e} \quad C_V (dT)_S = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V (dV)_S.$$

Facendo il rapporto membro a membro delle due equazioni precedenti si ricava (utilizzando le identità presentate nell'appendice C):

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{C_V} &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S, \end{aligned}$$

o, meglio:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S},$$

da cui comprendiamo che:

- la compressibilità isoterma è maggiore di quella adiabatica, $\chi_T \geq \chi_S$, poiché $C_p \geq C_V$;
- quando $C_p = C_V$ si ha anche $\chi_T = \chi_S$.

17.13 Il coefficiente di Joule–Thomson

Nel paragrafo 14.13 abbiamo discusso l'effetto Joule–Thomson, dove un gas reale descritto dal modello di van der Waals si raffredda quando subisce una trasformazione ad **entalpia costante**, ovvero una trasformazione adiabatica dalla quale non viene estratto lavoro.

Entalpia costante

Ora, grazie anche all'approccio assiomatico, siamo in grado di rivedere in modo più approfondito questo effetto. Nella figura 17.5 è rappresentata una **curva isoentalpica**, cioè una curva $T(p)$ che rappresenta le coppie di punti nel piano (p, T) per cui l'entalpia del gas reale è costante. La curva si ottiene sperimentalmente fissando la temperatura iniziale T_i e la pressione iniziale p_i del gas a monte del setto poroso (si veda la figura 14.8) e registrando la temperatura T e la pressione $p < p_i$ a valle del setto. La derivata di questa curva è il **coefficiente di Joule–Thomson**:

Curva isoentalpica

Coefficiente di Joule–Thomson

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H,$$

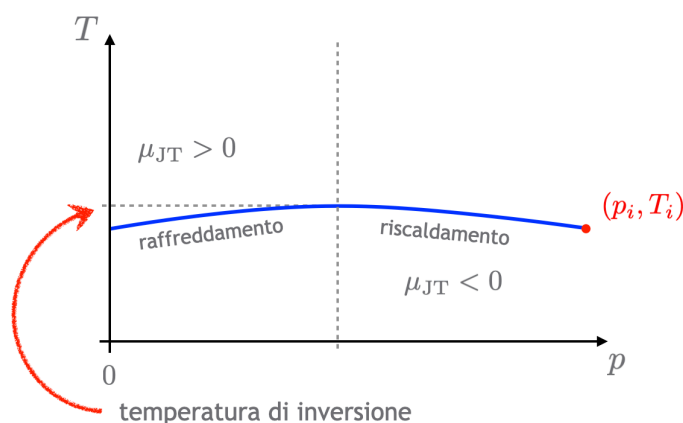


Figura 17.5: In blu è rappresentata una curva isoentropica $T(p)$ per un'espansione di Joule-Thomson in funzione della pressione p a valle del setto. Il massimo della curva corrisponde alla temperatura di inversione: se la pressione iniziale del gas è maggiore di quella per la temperatura di inversione, il gas si riscalda, se, al contrario, è inferiore, il gas può raffreddarsi. La quantità μ_{JT} è il coefficiente di Joule-Thomson. Si veda il testo per i dettagli.

se $\mu_{JT} > 0$ si ha un raffreddamento del gas, in quanto una diminuzione della pressione nel passare da una parte all'altra del setto comporta una diminuzione della temperatura, mentre quando $\mu_{JT} < 0$ il gas si riscalda. La temperatura per cui $\mu_{JT} = 0$ si chiama **temperatura di inversione**.

Temperatura di inversione

Cambiando le condizioni iniziali del gas si possono ricostruire diverse curve isoentropiche, come quelle rappresentate in figura 17.6. È chiaro che esiste una regione limitata di valori (p_i, T_i) iniziali del gas per cui questo si possa raffreddare durante un'espansione ad entalpia costante: questa regione, evidenziata in azzurro in figura 17.6, è delimitata dalla **curva di inversione** (linea rossa in figura). Al di sopra della temperatura massima di inversione, $T_{\max, \text{inv}}$, il gas si riscalda sempre durante il processo considerato.

Curva di inversione

Per quanto riguarda alcuni gas reali comuni, alla temperatura di 300 K e alla pressione di 1 atm, l'idrogeno molecolare, H_2 , e l'elio, He, hanno un coefficiente di Joule-Thomson negativo: espandendosi si riscaldano se l'entalpia rimane costante. Nelle stesse condizioni, l'azoto, N_2 , e l'anidride carbonica, CO_2 , si raffreddano avendo $\mu_{JT} > 0$.

Sfruttando quanto appreso in questo capitolo, possiamo trovare il legame tra μ_{JT} e le funzioni di risposta di un gas. Per comodità conviene introdurre le quantità specifiche molari:

$$h = \frac{H}{n}, \quad s = \frac{S}{n}, \quad v = \frac{V}{n},$$

riferite all'entalpia, h , all'entropia, s , e al volume, v , rispettivamente, essendo n il numero di moli del gas.

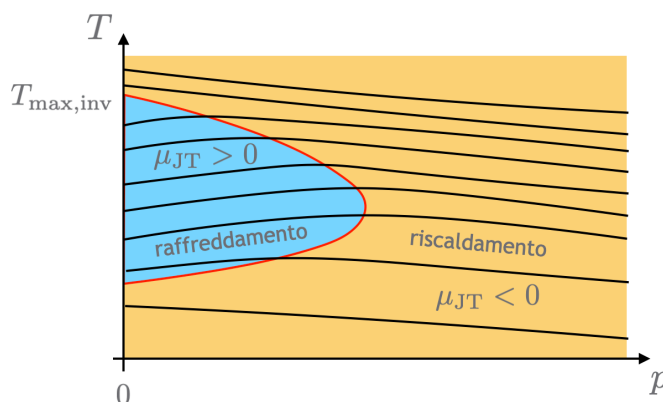


Figura 17.6: Curve isoentapiche. La linea rossa indica la curva di inversione: nella regione evidenziata in azzurro durante l'espansione del gas si ha il raffreddamento, nella regione evidenziata in arancio il gas invece si riscalda. La temperatura $T_{\max,inv}$ indica la temperatura massima sopra la quale il gas si riscalda sempre quando si espande ad entalpia costante. Si veda il testo per i dettagli.

La variazione infinitesima di entalpia specifica è:

$$dh = T ds + v dp, \quad (17.16)$$

mentre, scegliendo T e p come variabili termodinamiche, il differenziale dell'entropia specifica $s(T, p)$ diventa:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$$

e, sostituendo nella (17.16), si ottiene:

$$dh = \underbrace{T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p}_{c_p} dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp + v dp.$$

Ora, grazie alla relazione di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

e ricordando la definizione (17.12) del coefficiente di dilatazione termica α , ricaviamo:

$$\begin{aligned} dh &= c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \\ &= c_p dT - v(T\alpha - 1) dp. \end{aligned}$$

Infine, richiedendo che il processo sia isoentaplico, $dh = 0$, troviamo:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{v(T\alpha - 1)}{c_p},$$

che mette in luce come il raffreddamento o riscaldamento del gas durante il processo dipenda da α e T :

- per $\alpha > T^{-1}$ il gas si raffredda, essendo $\mu_{JT} > 0$;
- se $\alpha < T^{-1}$ il gas si riscalda poiché $\mu_{JT} < 0$.

In presenza di un **gas ideale** si ha proprio $\alpha = T^{-1}$ che implica $\mu_{JT} = 0$ Gas ideale portando a:

$$\Delta H = \Delta U = L = 0,$$

e, quindi, il processo è anche isoterma come nel caso dell'**espansione libera di Joule**.

Se consideriamo un **gas reale descritto dall'equazione di van der Waals**, Gas di van der Waals per ricavare il coefficiente di Joule-Thomson dobbiamo trovare l'espressione del coefficiente di espansione termica α . Deriviamo l'equazione di van der Waals rispetto alla temperatura T mantenendo p costante, si ha:

$$-\frac{2a}{v^3}(v-b) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = R$$

che, essendo:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b},$$

diventa:

$$\underbrace{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}_{\alpha} \left[\frac{RT}{1-b/v} - \frac{2a}{v^2}(v-b) \right] = R. \quad (17.17)$$

Abbiamo visto nel capitolo 14 che $b \ll v$, quindi $v-b \approx v$ e possiamo anche scrivere:

$$\frac{1}{1-b/v} \approx 1 + \frac{b}{v},$$

e dalla (17.17) segue:

$$T\alpha \approx \left[1 - \frac{1}{v} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \right]^{-1} \approx 1 + \frac{1}{v} \left(\frac{2a}{RT} - b \right),$$

dove, nell'ultimo passaggio, abbiamo usato il fatto che:

$$\frac{1}{v} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \ll 1.$$

In definitiva, per un gas di van der Waals abbiamo:

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{v(T\alpha - 1)}{c_p} \\ &\approx \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right), \end{aligned}$$

da cui possiamo anche ricavare esplicitamente la temperatura di inversione, per cui $\mu_{JT} = 0$:

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a}{bR},$$

che dipende solo dalle costanti a e b di van der Waals e da R .

Cenni alle transizioni di fase

STUDIANDO IL RUOLO dei potenziali termodinamici, alla fine del capitolo 15 abbiamo osservato che la materia può presentarsi in fasi differenti. Il termine “fase” viene utilizzato per indicare una regione macroscopica fisicamente omogenea di una sostanza, nettamente separata da altre eventuali regioni: pensiamo, come esempio, ad un liquido e al suo vapore. Lo studio delle fasi e della transizione da una fase ad un’altra riguardano sia gli aspetti macroscopici della materia sia quelli microscopici e rientrano nella meccanica statistica anche quantistica fino a coinvolgere la teoria della rinormalizzazione. Nelle pagine seguenti vi proporremo alcune considerazioni fondamentali su questo argomento, focalizzandoci sulla classificazione delle transizioni di fase e arrivando ad introdurre i cosiddetti esponenti critici.

18.1 Fasi e transizioni di fase

Riferendoci al diagramma delle fasi di un sistema ad una componente riportato in figura 18.1, possiamo facilmente osservare che una sua fase occupa un sottospazio dello spazio degli stati ed è caratterizzato da determinate proprietà fisiche.

Alla fine del capitolo 15 abbiamo incontrato gli stati più conosciuti della materia, ovvero:

- **solido**: mantiene il volume e la forma geometrica;
- **liquido**: mantiene il volume, ma la sua forma si adatta al contenitore;
- **gassoso**: il volume e la forma si adattano al contenitore.

Più in generale possiamo identificare anche gli stati seguenti:

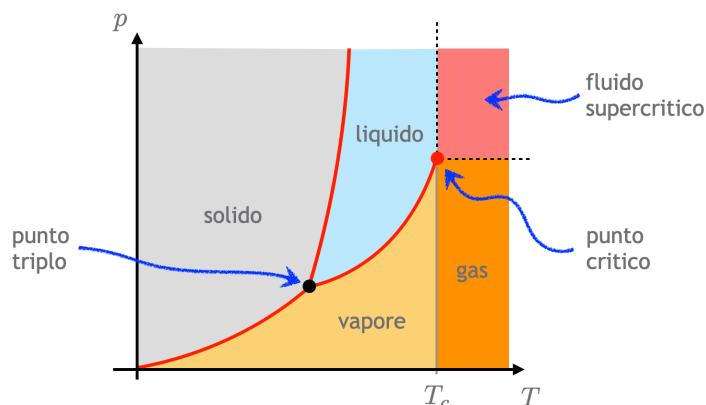


Figura 18.1: Diagramma di fase nel piano p - T di un sistema ad una componente.

- **plasma**: la materia è ionizzata ed è costituito da particelle cariche;
- **ferromagnetico**: presenta stati di aggregazione con vari tipi di ordinamento magnetico anche in assenza di un campo magnetico esterno, senza necessariamente mostrare una magnetizzazione macroscopica;
- **superconduttore**: la resistenza elettrica è nulla e una corrente può scorrere all'infinito;
- **superfluido**: la viscosità è nulla e una corrente di materia può circolare all'infinito.

Lo studio approfondito di ciascuno degli stati menzionati richiede conoscenze che vanno oltre lo scopo di queste pagine e per questo rimandiamo alla lettura di testi più avanzati. Qui, invece, applicheremo quanto appreso in particolare nel capitolo 17, per *classificare* una transizione di fase, ovvero un cambio di una o più fasi come risposta a un processo fisico. Nei prossimi paragrafi introdurremo la “vecchia” classificazione delle transizioni di fase dovuta a Paul Ehrenfest e quella “moderna” di Michael E. Fisher.

18.2 Classificazione di Ehrenfest

Secondo la classificazione proposta da Ehrenfest, esistono due tipi di transizione di fase, dette del primo e del secondo ordine, rispettivamente.

TRANSIZIONE DI FASE DEL PRIMO ORDINE (Ehrenfest)

Una transizione di fase del **primo ordine** è caratterizzata da una **discontinuità** in qualche **derivata prima** dell'energia libera di Gibbs.

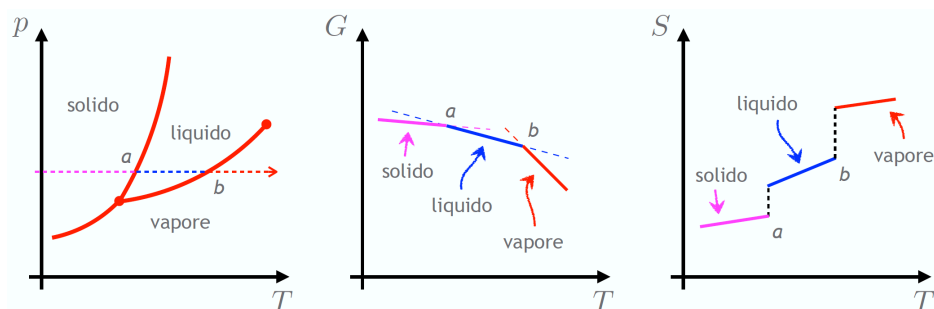


Figura 18.2: Il grafico di sinistra rappresenta il diagramma delle fasi di un sistema fisico a una componente e la linea tratteggiata indica una trasformazione a pressione costante. Gli andamenti dell'energia libera di Gibbs e dell'entropia in funzione della temperatura durante la trasformazione considerata sono rappresentati nel diagramma centrale e in quello di destra, rispettivamente: si notino le discontinuità in corrispondenza delle transizioni di fase indicate da "a" (solido-liquido) e "b" (liquido-vapore).

Da quanto visto nel capitolo 15, sappiamo che:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,$$

quindi possiamo concludere che in presenza di una transizione di fase del primo ordine si ha una **discontinuità nell'entropia e nel volume** mentre la capacità termica diviene infinita. In questo genere di transizioni, inoltre, viene coinvolto un **calore latente** (si veda il paragrafo 14.3). Consideriamo, ad esempio, la transizione da vapore a liquido. Se S_v e S_l indicano l'entropia del vapore e quella del liquido, rispettivamente, il calore $Q_{v \rightarrow l}$ scambiato durante la transizione che avviene alla temperatura costante T_{tr} sarà dato da $Q_{v \rightarrow l} = T_{tr}(S_l - S_v) < 0$ (questo richiede l'assorbimento di calore latente) con conseguente diminuzione dell'entropia, che ha una **discontinuità** essendo $S_v > S_l$. Nella transizione opposta, da liquido a vapore, per il calore scambiato avremo chiaramente $Q_{l \rightarrow v} = T_{tr}(S_v - S_l) > 0$ (qui occorre che ci sia rilascio di calore latente) portando ad un aumento di entropia. Considerazioni analoghe si possono fare per le transizioni tra solido, liquido e gas, che, secondo la classificazione di Ehrenfest, risultano essere tutte transizioni di fase del primo ordine.

Calore latente

Nella figura 18.2 sono rappresentati in modo schematico gli andamenti dell'energia libera di Gibbs e dell'entropia durante una trasformazione a pressione costante in presenza di due transizioni di fase del primo ordine (solido-liquido e liquido-vapore). Si nota la discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs che corrisponde ad una discontinuità finita nell'entropia.

La figura 18.3 riporta schematicamente gli andamenti dell'energia libera di Gibbs e dell'entropia durante una trasformazione a temperatura costante in presenza di due transizioni di fase (vapore-liquido e liquido-solido).

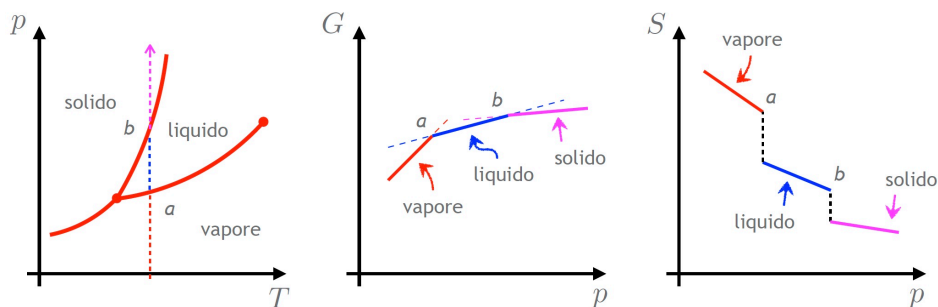


Figura 18.3: Il grafico di sinistra rappresenta il diagramma delle fasi di un sistema fisico a una componente e la linea tratteggiata indica una trasformazione a temperatura costante. Gli andamenti dell'energia libera di Gibbs e dell'entropia in funzione della pressione durante la trasformazione considerata sono rappresentati nel diagramma centrale e in quello di destra, rispettivamente: si notino le discontinuità in corrispondenza delle transizioni di fase indicate da "a" (vapore-liquido) e "b" (liquido-solido).

Anche in questo caso abbiamo una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs e una corrispondente discontinuità nell'entropia.

Veniamo ora alle transizioni di fase del secondo ordine.

TRANSIZIONE DI FASE DEL SECONDO ORDINE (Ehrenfest)

Una transizione di fase del **secondo ordine** è caratterizzata da una **discontinuità** finita nelle **derivate seconde** dell'energia libera, dette anche funzioni di risposta o suscettività.

I risultati del capitolo 15 ci portano ora a scrivere, ad esempio:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad \text{e} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T,$$

e, come conseguenza, in presenza di una transizione di fase del secondo ordine si ha una **discontinuità nella capacità termica e nella compressibilità** del sistema (si veda, a tal riguardo, il paragrafo 17.12). Sono esempio di questo tipo di transizione quelle che avvengono al **punto critico** dove, infatti, le derivate prime dell'energia libera sono continue. In questo caso si verifica un passaggio *continuo* da liquido a gassoso senza la possibilità di definire in senso stretto le due fasi (si pensi al fluido supercritico discusso nel paragrafo 15.14).

D'altra parte, esistono transizioni di fase in cui la **derivata seconda** dell'energia libera può anche essere *infinita*, come nel caso delle transizioni ferromagnetiche, superfluide o di ordine-disordine in leghe binarie.

A titolo d'esempio, nella figura 18.4 è riportato l'andamento del calore specifico a pressione costante c_p in corrispondenza della cosiddetta transizione λ dell'elio-4 (^4He) che avviene a $T_\lambda = 2.172 \text{ K}$ alla pressione di saturazione

Punto critico

Transizione λ

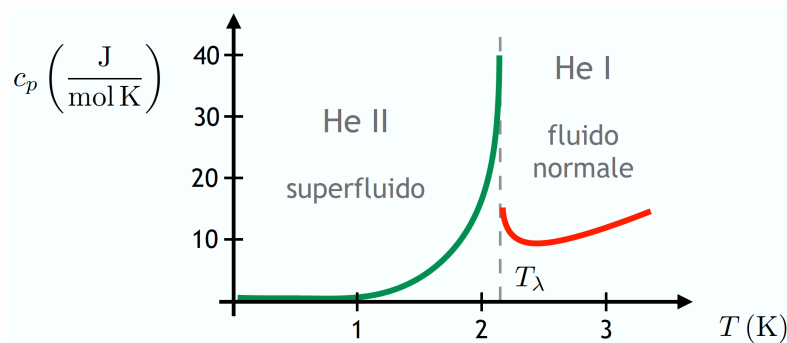


Figura 18.4: Andamento del calore specifico c_p di ^4He in funzione della temperatura in corrispondenza della transizione λ da fluido (He I) a superfluido (He II), che avviene a $T_\lambda = 2.172\text{K}$ alla pressione di saturazione pari a 1 atm.

di 1 atm: in corrispondenza di T_λ si ha il passaggio dalla fase di fluido normale, He I, a quella superfluida, He II. Senza andare nei dettagli, si osserva come si abbia una divergenza del calore specifico in corrispondenza della temperatura di transizione, che corrisponde alla divergenza della derivata seconda dell'energia libera di Gibbs rispetto alla temperatura, infatti:

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p.$$

Questo genere di transizioni, in cui c'è una divergenza della derivata seconda dell'energia libera, non sono previste nella classificazione di Ehrenfest e portano ad uno dei suoi maggiori difetti. Inoltre, in via di principio, questo schema prevede l'esistenza di transizioni di fase del terzo ordine, del quarto, e così via.

18.3 Classificazione moderna delle transizioni di fase

La moderna classificazione delle transizioni di fase è dovuta a M. E. Fisher, nel cui schema le transizioni si dividono in due sole specie.

TRANSIZIONI DI FASE DI PRIMA SPECIE

Sono caratterizzate da una **discontinuità finita** delle **derivate prime** dell'energia libera di Gibbs rispetto alle variabili intensive.

Come nel caso delle transizioni del primo ordine di Ehrenfest, per quelle di prima specie si ha una discontinuità nell'entropia e nel volume (si veda

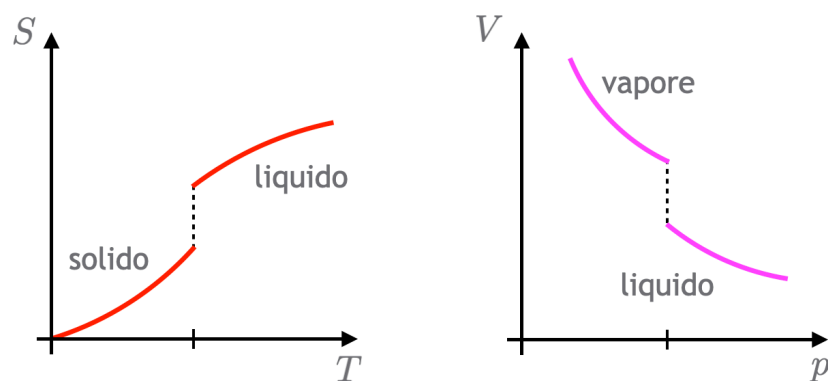


Figura 18.5: Andamento discontinuo dell'entropia in funzione della temperatura (sinistra) e del volume in funzione della pressione (destra) in presenza di una transizione di prima specie.

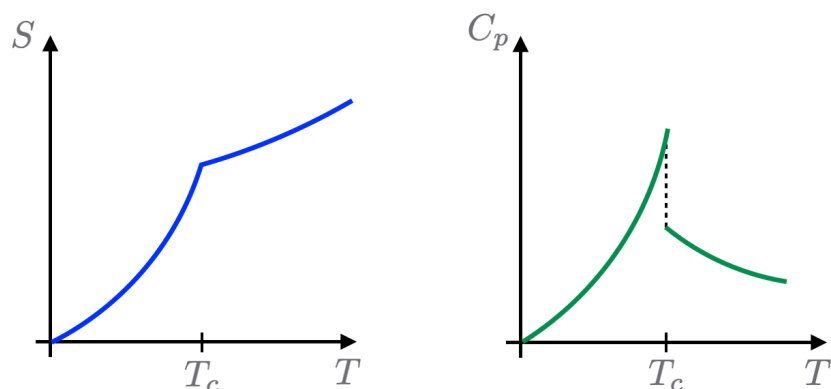


Figura 18.6: Andamento continuo dell'entropia (sinistra) e discontinuo della capacità termica (destra) in funzione della temperatura in presenza di una transizione continua che avviene alla temperatura critica T_c .

la figura 18.5), riconducibili, come ormai ben noto, alle derivate prime dell'energia libera di Gibbs. Queste transizioni, come già visto nel paragrafo precedente, coinvolgono un **calore latente**.

L'altra specie di transizioni di fase non solo comprende quelle di secondo grado di Ehrenfest, ma racchiude tutte le possibili altre che sono chiamate transizioni di fase continue.

TRANSIZIONI DI FASE CONTINUE

Dette anche “di secondo ordine” o “transizioni critiche” perché avvengono in prossimità del punto critico, hanno **derivate prime dell'energia libera continue**, ma le **derivate seconde sono discontinue o divergono**, ovvero sono singolari.

La figura 18.6 riporta un tipico andamento dell'entropia e della capaci-

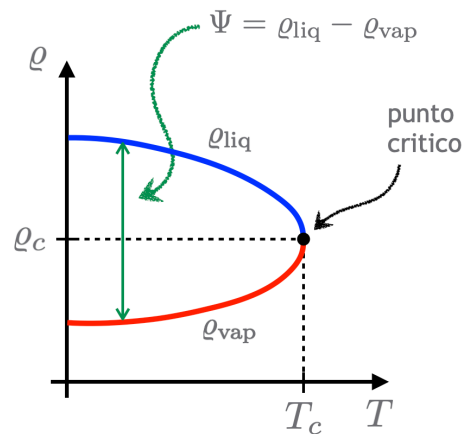


Figura 18.7: Rappresentazione schematica dell'andamento della densità di un liquido e del suo vapore in funzione della temperatura e del parametro ordine Ψ . Si osserva come $\Psi \rightarrow 0$ in prossimità della transizione critica a T_c .

tà termica a pressione costante in funzione della temperatura in presenza di una transizione critica alla temperatura T_c : mentre l'entropia e , e quindi, la corrispondente derivata prima dell'energia libera di Gibbs sono continue, la capacità termica, proporzionale alla derivata seconda dell'energia libera di Gibbs rispetto alla temperatura, mostra una discontinuità, denotando, appunto, una transizione continua.

Dalla definizione risulta anche chiaro che le transizioni in cui si hanno divergenze delle derivate seconde dell'energia libera di Gibbs, come quella in figura 18.4 per ${}^4\text{He}$, rientrano in questa seconda specie.

18.4 Transizioni di fase continue: il parametro d'ordine

Una fase di un sistema è caratterizzata da proprietà fisiche che la contraddistinguono quantitativamente e qualitativamente rispetto alle altre. Inoltre, durante una transizione di fase si ha una variazione dell'entropia del sistema che ci porta a pensare ad un diverso "ordine" presente nella materia.

Lev D. Landau ha introdotto una grandezza fisica, detta **parametro d'ordine**, per caratterizzare una transizione di fase in modo da rappresentare la principale differenza qualitativa tra due fasi. Possiamo anche dire che il parametro d'ordine è una variabile fisica che fornisce una misura del livello di ordine in un sistema.

Nel caso specifico della **transizione critica dei fluidi** il parametro d'ordine corrisponde alla differenza tra la densità del liquido e quella del vapore: Transizione critica dei fluidi

$$\Psi = \rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}.$$

Come si può osservare dalla figura 18.7, quando la temperatura di avvicina a quella della transizione critica, il parametro d'ordine si annulla.

18.5 Transizioni di fase continue: esponenti critici

In presenza di transizioni continue è possibile descrivere in forma analiticamente semplice la dipendenza dalla temperatura di varie grandezze fisiche in prossimità della transizione, quali il parametro d'ordine, incontrato nel paragrafo precedente, e le funzioni risposta (si veda il paragrafo 17.12).

A tal fine l'avvicinamento alla temperatura critica T_c è descritto dal parametro:

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c},$$

che diventa nullo in prossimità della transizione. Ora, supponiamo che $F(\varepsilon)$ sia la grandezza fisica a cui siamo interessati (la capacità termica, la magnetizzazione, il parametro d'ordine, ...), che assumiamo essere continua e positiva per valori di ε sufficientemente piccoli. L'**esponente critico** della transizione è definito come:

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln F(\varepsilon)}{\ln |\varepsilon|},$$

limite che esiste, tranne rare eccezioni. Dalla relazione precedente segue che per $T \approx T_c$ si ha la relazione asintotica:

$$\ln F(\varepsilon) \approx \lambda \ln |\varepsilon| \quad \Rightarrow \quad F(\varepsilon) \approx |\varepsilon|^\lambda.$$

Più in generale si ha $F(\varepsilon) \approx A|\varepsilon|^\lambda(1 + b\varepsilon^{\lambda_1} + \dots)$ con $\lambda_1 > 0$.

Osserviamo che solitamente le grandezze fisiche di interesse durante le transizioni di fase continue sono riconducibili alle derivate seconde dell'energia libera di Gibbs e, quindi, possono essere ricavate analiticamente insieme ai limiti corrispondenti che portano agli esponenti critici.

L'interesse negli esponenti critici risiede nel fatto che mentre la temperatura critica dipende, per così dire, criticamente dal tipo di interazioni che descrivono il sistema in cui avviene la transizione di fase, gli esponenti critici sono **universali**, poiché dipendono solamente da pochi parametri fondamentali. Ad esempio, per la transizione critica dei fluidi si ottiene:

Gli esponenti critici sono universali

$$\frac{\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}}{\rho_c} \propto |\varepsilon|^\beta, \quad (18.1)$$

con $\beta \approx 1/3$. I risultati sperimentali, che mostrano l'ottimo accordo, sono riportati nella figura 18.8 per diverse sostanze.

Il comportamento universale degli esponenti critici è riconducibile alle **fluttuazioni statistiche** che, in prossimità del punto critico, diventano **macroscopiche**. Queste fluttuazioni sono responsabili del fenomeno dell'**opalescenza critica**: durante la transizione critica un fluido appare come una "nebbia lattiginosa".

Fluttuazioni statistiche

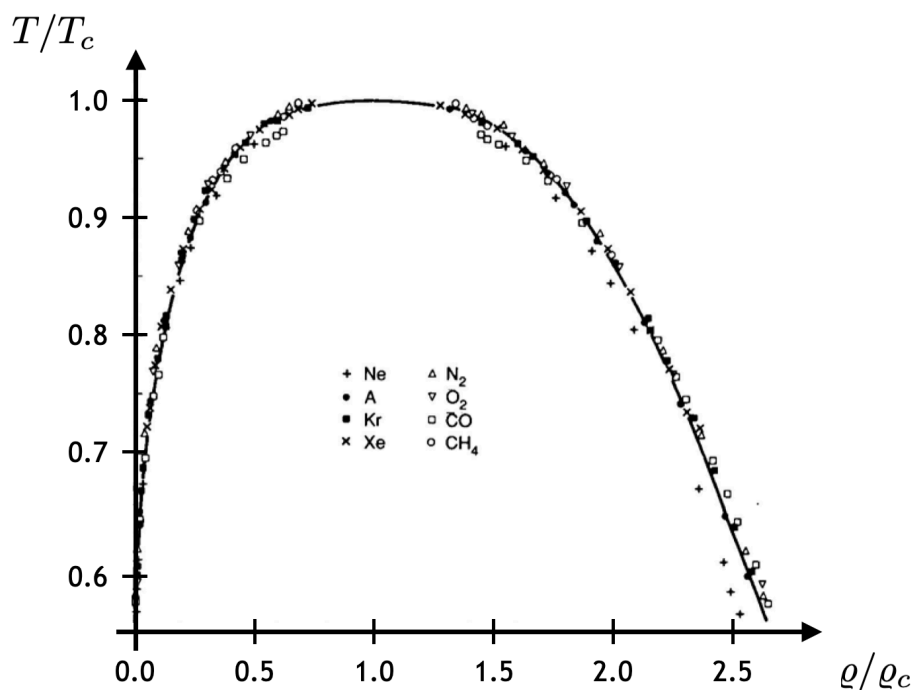


Figura 18.8: Andamento universale del rapporto T/T_c in funzione di ρ/ρ_c , dove ρ_c indica la densità critica in corrispondenza della temperatura critica T_c . Il fit si ottiene dalla (18.1) con $\beta \approx 1/3$ per tutte le sostanze considerate. [Figura adattata da: E. A. Guggenheim, *The Principle of Corresponding States*, J. Chem. Phys. **13**, 253 (1945)].

18.6 La regola delle fasi di Gibbs

Osservando il diagramma delle fasi di figura 18.1 avrete notato che in determinate condizioni possono esistere regioni in cui si ha un'unica fase, delle linee con due fasi e dei punti tripli, dove coesistono tre fasi diverse della sostanza in questione. Si noti che, all'aumentare del numero di fasi compresenti, le variabili termodinamiche *libere* diminuiscono. Riferendoci, ad esempio, al diagramma a sinistra della figura 18.2, mentre in presenza di *un'unica fase* si possono variare (entro certi limiti) entrambe le variabili T e p , se richiediamo la presenza di *due fasi* solo una delle variabili rimane libera (ci muoviamo infatti su una linea!), per arrivare al punto triplo dove la coesistenza delle *tre fasi* si realizza solo per una determinata coppia di valori (T, p) .

Ci si può chiedere se esistano regioni estese in cui trovare due o più fasi, oppure linee di coesistenza di tre fasi o anche punti quadrupli.

Consideriamo un sistema con \mathcal{C} componenti e assumiamo che le variabili termodinamiche disponibili siano 2, ad esempio p e T . Allora il numero complessivo di **variabili disponibili** è dato da $2 + \mathcal{C}\phi$, dove ϕ indica il numero di fasi coesistenti. Inoltre, ragionando con le energie libere di Gibbs in modo analogo a quanto fatto nel paragrafo 15.13, si ricava che il numero di vincoli affinché le fasi coesistano è pari a $\mathcal{C}(\phi - 1)$ a cui dobbiamo aggiungere

Sistema con \mathcal{C}
componenti

ulteriori ϕ vincoli per il fatto che in una fase le frazioni molari dei vari componenti non sono indipendenti. Quindi i **vincoli totali** sono $\mathcal{C}(\phi - 1) + \phi$. In questo modo si ottiene che il numero di variabili libere f è dato da:

$$\begin{aligned} f &= 2 + \mathcal{C}\phi - [\mathcal{C}(\phi - 1) + \phi], \\ &= 2 + \mathcal{C} - \phi. \end{aligned} \quad (18.2)$$

Dovendo essere $f \geq 0$, si ottiene anche che $\phi \leq 2 + \mathcal{C}$. Possiamo infine enunciare la regola seguente:

REGOLA DELLE FASI DI GIBBS

Il numero di **variabili libere** f di un sistema termodinamico corrisponde alla **differenza** tra il numero di **variabili disponibili** e il numero di **equazioni di vincolo**.

Sistema con una sola componente Nel caso di un sistema con **una sola componente**, come quello di figura 18.1, la (18.2) si riduce a:

$$f = 3 - \phi. \quad (18.3)$$

L'equazione precedente afferma che se abbiamo una sola fase ($\phi = 1$) allora ci sono $f = 2$ variabili libere, mentre se consideriamo la coesistenza di due fasi ($\phi = 2$) si ottiene $f = 1$. Infine, se vogliamo la presenza simultanea di tre fasi ($\phi = 3$), allora non si hanno più variabili libere, essendo $f = 0$: il **punto triplo** si ha per un ben determinato valore della coppia (T, p) .

Dalla termodinamica al concetto di quanto di energia

SIAMO GIUNTI AL termine del nostro cammino e vorrei offrirvi un capitolo non di “chiusura”, ma anzi di “apertura” per andare oltre a quanto incontrato fino ad ora. Qui mostreremo che, utilizzando quanto appreso sulla termodinamica con l’aggiunta di nozioni più o meno avanzate di meccanica e di elettromagnetismo, non siamo in grado di descrivere *quantitativamente* lo spettro della radiazione emessa da un corpo nero a cui abbiamo accennato nel paragrafo 9.6. Questo non è un capitolo “storico”. Affronteremo l’argomento in maniera semplificata, sfruttando quanto sappiamo oggi della cosiddetta fisica classica ma seguendo il percorso intrapreso in particolare da Max Planck e da Albert Einstein. Questi utilizzarono la termodinamica per arrivare all’«*idea più rivoluzionaria che abbia mai scosso la fisica*» (Max Born): il concetto di “quanto di energia”.

19.1 Fisica classica e radiazione del corpo nero

Spesso si legge che applicando la fisica classica, ovvero la meccanica, l’elettromagnetismo e la termodinamica, per descrivere la radiazione emessa dal corpo nero (si veda il paragrafo 9.6), si giunge alla cosiddetta *catastrofe ultravioletta*: la maggior parte dell’energia viene emessa nella regione dello spettro elettromagnetico ad alte frequenze (alte energie), nell’ultravioletto, appunto, portando ad una divergenza. Questo risultato si ricava utilizzando la meccanica statistica e, in particolare, il teorema dell’equipartizione dell’e-

Catastrofe
ultravioletta

nergia (si veda il paragrafo 5.8), e non la termodinamica, per così dire, dei cicli.

Nel seguito, con un approccio semplificato quanto basta vedremo in primo luogo come si arrivi alla catastrofe ultravioletta per poi spingerci oltre in modo da applicare la fisica classica per tentare di descrivere la radiazione del corpo nero senza dover ricorrere alla statistica. Come già sappiamo, i risultati teorici che otterremo non saranno in accordo con quelli sperimentali...

19.2 La catastrofe ultravioletta

Da quanto osservato nel paragrafo 9.6, sappiamo che la radiazione di un corpo nero dipende solamente dalla sua temperatura T e non dal materiale di cui è costituito o dalla sua forma geometrica. Per questo motivo, senza perdere di generalità consideriamo una cavità cubica di lato L con pareti rigide e perfettamente conduttive. In queste condizioni il campo elettrico delle onde elettromagnetiche contenute nella cavità deve essere nullo sulle pareti e, quindi, non tutte le lunghezze d'onda sono permesse.

Supponiamo di avere un'onda elettromagnetica di lunghezza d'onda λ e vettore d'onda $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$, dove k_j si riferisce alla componente lungo la direzione $j = x, y, z$, e il suo modulo è:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Come conseguenza di quanto detto sopra, se per comodità definiamo:

$$k_j = \frac{2\pi}{\lambda_j}, \quad (j = x, y, z)$$

ogni λ_j dovrà soddisfare la condizione:

$$\frac{\lambda_j}{2} n_j = L,$$

dove $n_j \in \mathbb{N}$, ovvero:

$$k_j = \frac{\pi}{L} n_j,$$

da cui segue:

$$\begin{aligned} k^2 &= k_x^2 + k_y^2 + k_z^2, \\ &= \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \end{aligned} \quad (19.1)$$

Per applicare la meccanica statistica dobbiamo *contare* il numero dN di modi di oscillazione del campo elettromagnetico nell'intervallo di vettori

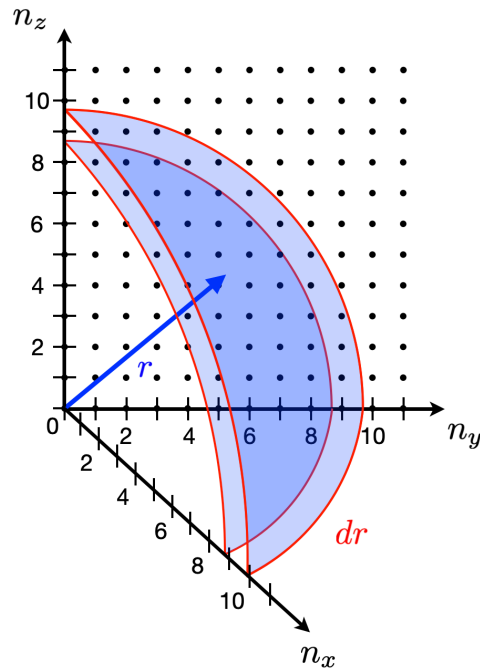


Figura 19.1: Diagramma dei punti (n_x, n_y, n_z) per cui il vettore d'onda corrispondente di modulo k può essere contenuto nella cavità del corpo nero. Il numero di modi compresi tra k e $k + dk$ corrisponde al numero di punti contenuti nel volume infinitesimo delimitato dalle due superfici di raggio $r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ e $r + dr$. Per chiarezza sono stati rappresentati solo i punti nel piano n_y - n_z . Si veda il testo per i dettagli.

d'onda con modulo compreso tra k e $k + dk$. Considerando la relazione (19.1), ogni \vec{k} permesso è associato ad un punto (n_x, n_y, n_z) di uno spazio tridimensionale e dN corrisponde al numero di punti contenuti nel volume infinitesimo delimitato dalle superfici di raggio $r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ e $r + dr$ rappresentate in figura 19.1. La densità di punti nello spazio considerato è pari ad un punto per unità di volume, abbiamo, quindi:

$$\begin{aligned} dN &= \frac{1}{8} 4\pi r^2 dr, \\ &= \frac{\pi r^2}{2} dr. \end{aligned} \quad (19.2)$$

Dal momento che:

$$k^2 = \frac{\pi^2 r^2}{L^2} \Rightarrow dk = \frac{\pi}{L} dr,$$

la (19.2) si può anche scrivere come:

$$dN = \frac{L^3 k^2}{2\pi^2} dk.$$

Introducendo il volume $V = L^3$ e ricordando che:

$$k = \frac{2\pi\nu}{c},$$

dove $\nu = c/\lambda$ è la *frequenza* della radiazione e c la velocità della luce nel vuoto, otteniamo infine:

$$\frac{dN}{V} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu, \quad (19.3)$$

che rappresenta il **numero di modi per unità di volume** con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$. Nello scrivere la (19.3) abbiamo tenuto anche conto che per ogni modo ci sono **due polarizzazioni ortogonali** e, quindi, il numero di modi complessivo raddoppia.

Siamo finalmente in grado di calcolare l'energia o, meglio, la **densità di energia per unità di frequenza** del corpo nero basandoci sui risultati della meccanica statistica. Se, infatti, consideriamo una **radiazione in equilibrio termodinamico** alla temperatura T , come quella di un corpo nero, in accordo con il teorema di equipartizione dobbiamo associare un'energia $\frac{1}{2}k_B T$ ad ogni grado di libertà.

Per un generico oscillatore armonico monodimensionale si hanno due gradi di libertà (si pensi, ad esempio, all'energia cinetica e a quella potenziale di un oscillatore armonico meccanico). Lo stesso vale anche per il campo elettrico della radiazione che compie un'oscillazione armonica e, in accordo al teorema di equipartizione, l'energia media di ciascun modo è $k_B T$. Da questa considerazione segue immediatamente che la densità di energia $u(\nu, T) d\nu$ dei modi con frequenza tra ν e $\nu + d\nu$ è data da:

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T d\nu,$$

ovvero:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T, \quad (19.4)$$

Legge di Rayleigh-Jeans nota come **legge di Rayleigh-Jeans**. Secondo questa legge la **densità di energia totale** $u(T)$ del corpo nero è:

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \int_0^\infty \nu^2 d\nu \rightarrow \infty,$$

e, dal momento che l'energia emessa nell'ultravioletto (ovvero per alte frequenze) diverge, si parla di catastrofe ultravioletta.

La legge (19.4) è stata inizialmente derivata da John W. S. Rayleigh nel 1900 nella forma generica $u(\nu, T) = \mathcal{C}_1 \nu^2 T$, dove la costante \mathcal{C}_1 è stata successivamente ricavata da James H. Jeans nel 1905. In realtà, Albert Einstein

arrivò alla stessa legge qualche settimana prima di Jeans, ma il suo lavoro fu pubblicato solo dopo.¹

È interessante osservare che, sebbene la legge di Rayleigh–Jeans o, meglio, di Rayleigh–Einstein–Jeans porti ad una densità di energia per unità di frequenza che diverge all’aumentare della frequenza, tuttavia risulta essere in eccellente accordo con i risultati sperimentali per quanto riguarda il regime a “basse” frequenze e “alte” temperature. Ritorniamo su questo punto tra qualche pagina.

Rayleigh realizzò che la legge $u(\nu, T) = \mathcal{C}_1 \nu^2 T$ doveva essere utilizzata solo per “basse frequenze, per questo introdusse *ad hoc* un fattore esponenziale di cutoff, proponendo la legge:

$$u(\nu, T) = \mathcal{C}_1 \nu^2 \exp\left(-\mathcal{C}_2 \frac{\nu}{T}\right), \quad (19.5)$$

dove \mathcal{C}_1 e \mathcal{C}_2 sono costanti opportune, nota come **legge di Rayleigh**.

Legge di Rayleigh

19.3 La legge di Wien

Affrontiamo, ora, il problema della radiazione del corpo nero ricavando una legge per la densità di energia per unità di frequenza $u(\nu, T)$ basata sulla termodinamica e su alcuni concetti della teoria dell’elettromagnetismo.² Questa strada è stata seguita da Wilhelm Wien che, spingendosi fin dove possibile con la termodinamica e l’elettromagnetismo, nel 1893 dimostrò che:

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T),$$

dove $f(\nu/T)$ è una funzione incognita. Noi seguiremo un percorso differente per arrivare allo stesso risultato.

Innanzitutto consideriamo una radiazione elettromagnetica monocromatica di energia \mathcal{E} che viaggia in una data direzione e arriva perpendicolarmente su una superficie di area \mathcal{A} , con l’intento di calcolare la pressione esercitata dalla radiazione su quest’ultima, detta **pressione di radiazione**. In un intervallo di tempo dt , sulla superficie \mathcal{A} arriva un’energia

Pressione di radiazione

$$d\mathcal{E} = u \mathcal{A} c dt,$$

essendo u la densità di energia e $c dt$ lo spazio percorso della radiazione nell’intervallo di tempo dt . Ricordando che la quantità di moto q associata alla radiazione elettromagnetica è:

$$q = \frac{\mathcal{E}}{c},$$

¹Si veda anche A. Pais, *Subtle is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein* (Oxford University Press).

²Si veda anche D. ter Haar, *The Old Quantum Theory* (Pergamon Press) e G. H. Wannier, *Statistical Physics* (Dover), Ch. 10.

allora la pressione esercitata sulla superficie è:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{dq}{dt}, \\ &= \frac{1}{\mathcal{A} c} \frac{d\mathcal{E}}{dt} = u. \end{aligned}$$

In presenza di una **radiazione in equilibrio termico** alla temperatura T di densità di energia totale data da:

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu \quad (19.6)$$

e **isotropa**, come nel caso del corpo nero, occorre aggiungere un fattore $1/3$, ottenendo:

$$p = \frac{1}{3} u(T). \quad (19.7)$$

Se sostituiamo l'espressione della pressione di radiazione appena ottenuta nell'equazione termodinamica dell'energia (si veda il paragrafo 15.6)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p,$$

con $U = u(T)V$ si ricava l'equazione differenziale:

$$u = \frac{T}{4} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V,$$

ovvero:

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T},$$

che, integrata, dà:

$$u(T) = a T^4, \quad (19.8)$$

dove a è legata alla costante di integrazione. Se poniamo a uguale alla costante di Stefan-Boltzmann σ ritroviamo la **legge di Stefan-Boltzmann** (9.8). Osserviamo che il valore di a non viene ottenuto direttamente dalla teoria, ma richiede di essere ricavato da eventuali osservazioni sperimentali.

Grazie alla (19.7) e alla (19.8), utilizzando la relazione di Maxwell (si veda il paragrafo 15.12):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T,$$

troviamo anche la seguente espressione per l'entropia della radiazione:

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V. \quad (19.9)$$

Poiché durante una trasformazione adiabatica l'entropia rimane costante, la (19.9) ci porta a concludere che

$$T^3 V = \text{invariante per trasformazione adiabatica.} \quad (19.10)$$

Per quanto detto nel paragrafo precedente, nella cavità di un corpo nero, che assumiamo ancora cubica di lato L con pareti perfettamente conduttive, possono esistere solo quei modi che soddisfano la (19.1) che, in funzione della frequenza ν della radiazione, si può riscrivere come:

$$\left(\frac{L\nu}{c}\right)^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

Immaginiamo di eseguire un'espansione isotropa reversibile in cui il volume della cavità passi da $V = L^3$ a $V_1 = L_1^3$. Dal momento che n_x , n_y e n_z sono numeri interi e non possono variare in modo infinitesimo, avremo:

$$\left(\frac{L_1\nu_1}{c}\right)^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L\nu}{c}\right)^2,$$

da cui segue che $L\nu = L_1\nu_1$ o, equivalentemente, $V\nu^3 = V_1\nu_1^3$ dimostrando che:

$$\nu^3 V = \text{costante.} \quad (19.11)$$

Confrontando la (19.10) e la (19.11) concludiamo che:

$$\frac{\nu}{T} = \text{invariante per trasformazione adiabatica.} \quad (19.12)$$

Questa relazione è, per così dire, l'essenza della legge di Wien: in una trasformazione adiabatica le frequenze cambiano in modo direttamente proporzionale alla temperatura.

Introduciamo, ora, la **densità di entropia totale**:

$$s(T) = \frac{4}{3} a T^3, \quad (19.13)$$

che, ricordando la (19.8), ci permette di scrivere:

$$u(T) = \frac{3}{4} T s(T). \quad (19.14)$$

La densità di entropia totale $s(T)$ può essere riscritta in funzione delle densità di entropia $s(\nu, T)$ delle varie componenti riferite ai singoli modi indipendenti di frequenza ν . Abbiamo già mostrato in precedenza che all'interno della cavità del corpo nero il numero di modi dN per frequenze comprese tra ν e $\nu + d\nu$ è dato dalla (19.3), quindi abbiamo:

$$s(T) = \int_0^\infty s(\nu, T) \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3} d\nu.$$

D'altra parte ν/T è un invariante adiabatico (e perciò isoentropico), quindi deve essere:

$$s(\nu, T) = s(\nu/T).$$

e, partendo dalla (19.14), si ha:

$$\begin{aligned} u(T) &= \int_0^\infty \frac{3}{4} T s(\nu/T) \frac{8\pi \nu^2 V}{c^3} d\nu \\ &= \int_0^\infty \nu^3 \underbrace{\frac{8\pi V}{c^3} \frac{3}{4} \left(\frac{\nu}{T}\right)^{-1} s(\nu/T)}_{f(\nu/T)} d\nu \\ &= \int_0^\infty \nu^3 f(\nu/T) d\nu. \end{aligned}$$

Legge di Wien Dal confronto con la (19.6) segue infine la **legge di Wien**:

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T). \quad (19.15)$$

Legge dello spostamento di Wien Da questa legge, oltre che la legge di Stefan-Boltzmann nella forma (19.8), possiamo anche ricavare la **legge dello spostamento di Wien**. Infatti, ponendo uguale a zero la derivata di $u(\nu, T)$ rispetto a ν per T fissata, si ha:

$$\frac{\partial u(\nu, T)}{\partial \nu} = 0 \quad \Rightarrow \quad \nu^2 \left[3f(\nu/T) + \frac{\nu}{T} \frac{\partial f(\nu/T)}{\partial \nu} \right] = 0.$$

Osserviamo che la quantità tra parentesi quadre dipende solo dal rapporto ν/T e che si annulla quando questo assume un valore ben definito, perciò concludiamo che per fissata temperatura T , la frequenza ν_{\max} per cui $u(\nu, T)$ è massima soddisfa la legge:

$$\frac{\nu_{\max}}{T} = \text{costante},$$

che, essendo $c = \lambda\nu$, ci porta all'espressione equivalente:

$$\lambda_{\max} T = \text{costante},$$

già incontrata nel paragrafo 9.6.

Prima della comparsa del lavoro di Rayleigh e Jeans, i dati sperimentali riguardanti lo spettro del corpo nero venivano interpolati utilizzando la legge di Wien nella forma che egli propose nel 1896:

$$u(\nu, T) = \mathcal{C}_1 \nu^3 \exp\left(-\mathcal{C}_2 \frac{\nu}{T}\right), \quad (19.16)$$

con le due costanti, determinate fenomenologicamente, pari a

$$\mathcal{C}_1 = 6.18 \times 10^{-58} \text{ J m}^{-3} \text{ s}^4 \quad \text{e} \quad \mathcal{C}_2 = 4.80 \times 10^{-11} \text{ K s}.$$

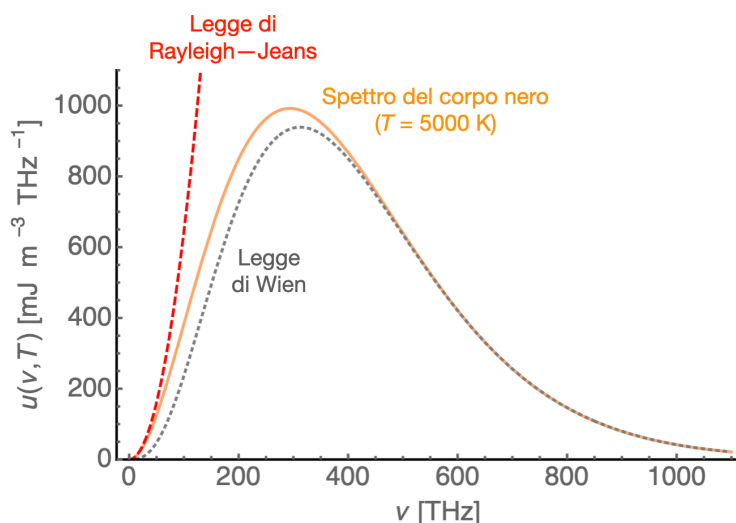


Figura 19.2: Spettro del corpo nero per $T = 5000\text{ K}$ in funzione della frequenza ν della radiazione. Nella figura sono riportati anche gli andamenti della legge di Rayleigh-Jeans (linea rossa tratteggiata) e di Wien (linea grigia puntata).

Si noti la differenza con la (19.5) dove al posto di ν^3 compare ν^2 .

La figura 19.2 riporta l'andamento dello spettro di un corpo nero alla temperatura $T = 5000\text{ K}$ in funzione della frequenza ν della radiazione. Si può osservare come la legge di Rayleigh-Jeans (linea rossa tratteggiata in figura) sia in ottimo accordo per basse frequenze, $\mathcal{C}_2\nu/T \ll 1$, mentre la legge di Wien (linea grigia puntata) per quelle alte, $\mathcal{C}_2\nu/T \gg 1$.

Nella derivazione della legge di Wien non è stato necessario contare i microstati e derivare la corrispondente probabilità termodinamica come discusso nel capitolo 16. Tuttavia, siamo giunti alla (19.15), dove compare una funzione incognita da determinare. Quest'ultimo passaggio potrebbe essere affrontato utilizzando l'**approccio statistico**, ma il paragrafo 19.2 ci ha mostrato come l'applicazione della meccanica statistica ci porterebbe inevitabilmente alla **catastrofe ultravioletta**. Dal momento che questa non avviene, concludiamo che per contare in modo appropriato il numero degli stati e ricavare la statistica corretta occorre seguire una strada differente.

19.4 La formula di Planck

Come nel paragrafo 19.2, anche qui consideriamo un corpo nero caratterizzato da una cavità cubica con pareti perfettamente conduttrici. Questo, come sottolineato più volte, non limita la generalità della nostra trattazione, ma ci permette di stabilire in modo semplice quali siano le lunghezze d'onda e, quindi, le frequenze della radiazione che possono esistere all'interno della cavità.

Nel paragrafo 9.6 abbiamo accennato al fatto che il moto (termico) delle cariche all'interno di un materiale è responsabile della trasmissione dell'e-

nergia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Nel caso della cavità del corpo nero, in cui si ha **equilibrio termico tra la radiazione e le pareti**, dovrà anche esserci una relazione che leghi la **densità di energia per unità di frequenza** della radiazione del corpo nero a quella associata al moto delle cariche presenti nelle pareti. Poiché la radiazione è assimilabile ad un oscillatore armonico, è naturale assumere che anche le cariche compiano un **moto armonico** che risulterà **forzato** dalla radiazione stessa e **smorzato** dall'emissione di radiazione. Qui non andremo nei dettagli della teoria elettromagnetica, ma partiremo direttamente dalla cosiddetta **equazione del moto di Abraham-Lorentz**, che descrive appunto il moto di una particella carica soggetta ad una forzante esterna tenendo in considerazione gli effetti dovuti all'irraggiamento.

Equazione di
Abraham-Lorentz

La strada che seguiremo è simile a quella che ha condotto Max Planck al concetto di "quanto di energia". Come Planck, assumiamo che le particelle delle pareti, di massa m e carica q , siano soggette ad una forza di richiamo elastica con costante k_{el} e ad un campo elettrico oscillante di ampiezza E e frequenza ν , che assumiamo polarizzato linearmente nella direzione x lungo cui si muove la particella. L'equazione di Abraham-Lorentz diventa:³

$$m\ddot{x} + k_{el}x - \frac{2}{3} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} \ddot{\ddot{x}} = qE \cos(2\pi\nu t),$$

dove c è la velocità della luce, ϵ_0 la permittività elettrica del vuoto e t il tempo. Si noti la presenza della derivata terza della posizione rispetto al tempo, $\ddot{\ddot{x}}$. Per comodità introduciamo la frequenza di risonanza dell'oscillatore:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{el}}{m}},$$

e il tasso di smorzamento:

$$\gamma = \frac{2\pi}{3} \frac{q^2 \nu_{osc}^2}{\epsilon_0 m c^3}, \quad (19.17)$$

che ci permettono di riscrivere in forma più compatta l'equazione del moto:

$$\ddot{x} + \omega_{osc}^2 x - \frac{\gamma}{\omega_{osc}^2} \ddot{\ddot{x}} = \frac{qE}{m} \cos(2\pi\nu t),$$

con $\omega_{osc} = 2\pi\nu_{osc}$. Per semplificare l'equazione precedente, osserviamo che se $\gamma \ll \nu_{osc}$ la particella compierà, in regime stazionario, un **moto armonico** e, quindi, possiamo porre $\ddot{\ddot{x}} \approx -\omega_{osc}^2 \dot{x}$ (come vedremo tra poco, in regime stazionario solo le frequenze $\nu \approx \nu_{osc}$ sono rilevanti). È semplice verificare che la nuova equazione:

$$\ddot{x} + \omega_{osc}^2 x + \gamma \dot{x} = \frac{qE}{m} \cos(2\pi\nu t),$$

³Si veda J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley), Ch. 16.

che rappresenta un semplice oscillatore armonico smorzato con forzante, ammette una **soluzione stazionaria** della forma:

$$x(t) = A \cos(2\pi\nu t - \varphi),$$

dove

$$A^2 = \frac{q^2 E^2}{4\pi^2 m^2} \frac{1}{[2\pi(\nu_{\text{osc}}^2 - \nu^2)]^2 + (\gamma\nu)^2}, \quad \text{e} \quad \tan \varphi = \frac{\gamma\nu}{(\nu_{\text{osc}} - \nu)^2},$$

Se $\gamma \ll \nu_{\text{osc}}$, l'ampiezza A risulta essere significativa solo per valori prossimi alla frequenza di risonanza ν_{osc} , per cui possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} (\nu_{\text{osc}}^2 - \nu^2) &= (\nu_{\text{osc}} + \nu)(\nu_{\text{osc}} - \nu) \\ &\approx 2\nu_{\text{osc}}(\nu_{\text{osc}} - \nu) \end{aligned}$$

e, come conseguenza, per $\nu \approx \nu_{\text{osc}}$:

$$A^2 \approx \frac{q^2 E^2}{(2\pi\nu_{\text{osc}})^2 m^2} \frac{1}{16\pi^2(\nu_{\text{osc}} - \nu)^2 + \gamma^2}.$$

Dalla meccanica classica sappiamo che l'energia U_{osc} di un oscillatore armonico di massa m e frequenza ν_{osc} dipende dall'ampiezza A delle oscillazioni secondo la relazione:

$$U_{\text{osc}} = \frac{1}{2} m (2\pi\nu_{\text{osc}})^2 A^2,$$

che, tenendo conto di un fattore 2 per le polarizzazioni, nel nostro caso diventa:

$$U_{\text{osc}} = \frac{q^2 E^2}{m} \frac{1}{16\pi^2(\nu_{\text{osc}} - \nu)^2 + \gamma^2}. \quad (19.18)$$

A questo punto ricordiamo il legame tra l'ampiezza E del campo elettrico di un'onda piana elettromagnetica monocromatica e la sua **densità di energia media** u , ovvero:

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 = u.$$

Densità di energia di un'onda piana elettromagnetica

Fino ad ora, però, abbiamo considerato solamente una componente del campo di radiazione, quella lungo x . Passando alle **tre dimensioni** e in presenza di una radiazione isotropa abbiamo:

$$\frac{3}{2} \varepsilon_0 E^2 = u \quad \Rightarrow \quad E^2 = \frac{2}{3\varepsilon_0} u.$$

Tuttavia, nel caso del corpo nero si è in presenza di una radiazione sì isotropa, ma non monocromatica. Come conseguenza è necessario introdurre la densità di energia per unità di frequenza $u(\nu, T)$, che corrisponde alla sostituzione:

$$E^2 \rightarrow \frac{2}{3\varepsilon_0} u(\nu, T) d\nu$$

nella (19.18) e poi nell'integrare su tutte le frequenze. Si ha:

$$U_{\text{osc}} = \frac{2}{3} \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \int_0^\infty \frac{u(\nu, T)}{16\pi^2(\nu_{\text{osc}} - \nu)^2 + \gamma^2} d\nu,$$

$$\approx \frac{2}{3} \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \int_0^\infty \frac{u(\nu_{\text{osc}}, T)}{16\pi^2(\nu_{\text{osc}} - \nu)^2 + \gamma^2} d\nu,$$

dove nell'ultima relazione abbiamo posto $u(\nu, T) \approx u(\nu_{\text{osc}}, T)$ poiché nel limite $\gamma \ll \nu_{\text{osc}}$ solo le frequenze vicine a quella di risonanza ν_{osc} sono rilevanti. L'energia totale dell'oscillatore dipenderà quindi da ν_{osc} e risulta essere:

$$U_{\text{osc}}(\nu_{\text{osc}}) = \frac{2}{3} \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \frac{u(\nu_{\text{osc}}, T)}{16\pi^2(\nu_{\text{osc}} - \nu)^2 + \gamma^2} \int_0^\infty \frac{1}{16\pi^2(\nu_{\text{osc}} - \nu)^2 + \gamma^2} d\nu,$$

$$= \frac{2}{3} \frac{q^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{8\gamma} u(\nu_{\text{osc}}, T),$$

che, con la definizione di gamma (19.17), ci porta a scrivere per una generica frequenza ν :

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U_{\text{osc}}(\nu). \quad (19.19)$$

Questa relazione tra la densità di energia del corpo nero per unità di frequenza e l'energia dell'oscillatore armonico è stata ricavata da Planck nel 1900 e rivestirà un ruolo fondamentale per quanto faremo nel seguito.

Alla fine paragrafo 19.3 abbiamo riportato la (19.16) proposta da Wien per descrivere l'andamento dello spettro del corpo nero o, equivalentemente, della sua densità di energia in funzione della frequenza. D'altra parte avevamo osservato che tale formula si accorda con le osservazioni solo per *alte frequenze*, ovvero, riferendoci alla (19.16), quando $\mathcal{C}_2\nu/T \gg 1$. Nel regime opposto, quando $\mathcal{C}_2\nu/T \ll 1$, i dati sperimentali sono in ottimo accordo con la legge di Rayleigh-Jeans (19.4), ottenuta nel paragrafo 19.2 con l'utilizzo della meccanica statistica (si veda anche la figura 19.2). Riassumendo il risultato "classico" nei due regimi, possiamo scrivere:

$$u(\nu, T) = \begin{cases} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T & \text{se } \mathcal{C}_2\nu/T \ll 1, \\ \mathcal{C}_1\nu^3 \exp\left(-\mathcal{C}_2\frac{\nu}{T}\right) & \text{se } \mathcal{C}_2\nu/T \gg 1. \end{cases} \quad (19.20)$$

Ci chiediamo, ora, quale sia l'espressione analitica di $U_{\text{osc}}(\nu)$ per ogni frequenza ν , perché si ottengano i due limiti nei rispettivi regimi. A tal fine, prima di tutto ricaveremo l'entropia dell'oscillatore S_{osc} utilizzando l'ormai ben nota identità termodinamica:

$$\frac{\partial S_{\text{osc}}}{\partial U_{\text{osc}}} = \frac{1}{T}, \quad (19.21)$$

che vale in condizioni di equilibrio termodinamico.

Partendo dalla (19.20) possiamo facilmente ricavare l'espressione di $1/T$ nei due regimi in funzione di $u(\nu, T)$, che poi riscriviamo in funzione di U_{osc} grazie al risultato di Planck (19.19). Si ha:

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{U_{\text{osc}}}, \quad \text{per } \mathcal{C}_2\nu/T \ll 1,$$

mentre si ricava:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\mathcal{C}_2\nu} \ln\left(\frac{8\pi U_{\text{osc}}}{c^3 \mathcal{C}_1\nu}\right), \quad \text{per } \mathcal{C}_2\nu/T \gg 1.$$

Ora possiamo sostituire i risultati appena ottenuti nella (19.21) per verificare che siano rispettate le richieste per la **stabilità termodinamica**, ovvero che S_{osc} sia concava (si veda a tal riguardo il paragrafo 17.11). Dopo semplici calcoli otteniamo: Stabilità termodinamica

$$\frac{\partial^2 S_{\text{osc}}}{\partial U_{\text{osc}}^2} = -\frac{k_B}{U_{\text{osc}}^2}, \quad \text{per } \mathcal{C}_2\nu/T \ll 1,$$

e

$$\frac{\partial^2 S_{\text{osc}}}{\partial U_{\text{osc}}^2} = -\frac{1}{\mathcal{C}_2\nu U_{\text{osc}}}, \quad \text{per } \mathcal{C}_2\nu/T \gg 1,$$

che per entrambi i regimi sono negative, come auspicato!

Seguendo la strada di Planck, possiamo combinare i due andamenti delle derivate seconde dell'entropia nel modo seguente (si noti che la scelta non è assolutamente univoca!):

$$\frac{\partial^2 S_{\text{osc}}}{\partial U_{\text{osc}}^2} = -\frac{k_B}{(\mathcal{C}_2 k_B \nu + U_{\text{osc}}) U_{\text{osc}}}. \quad (19.22)$$

Potete facilmente verificare che nei regimi $\mathcal{C}_2 k_B \nu \ll U_{\text{osc}}$ (basse frequenze) e $\mathcal{C}_2 k_B \nu \gg U_{\text{osc}}$ (alte frequenze) si ottengono le due espressioni ricavate sopra.

Partendo dalla (19.22) è immediato risalire all'espressione analitica corrispondente dell'energia U_{osc} . Infatti, integrando rispetto a U_{osc} troviamo:⁴

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{\text{osc}}}{\partial U_{\text{osc}}} &= - \int \frac{k_B}{(\mathcal{C}_2 k_B \nu + U_{\text{osc}}) U_{\text{osc}}} dU_{\text{osc}} \\ &= \frac{1}{\mathcal{C}_2 \nu} \ln\left(1 + \frac{\mathcal{C}_2 k_B \nu}{U_{\text{osc}}}\right), \end{aligned} \quad (19.23)$$

⁴In generale, per $A, B \in \mathbb{R}$:

$$- \int \frac{A}{(B+x)x} dx = \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{x}\right) + \text{costante.}$$

dove la costante di integrazione è stata posta uguale a zero per via dei risultati precedenti sulle derivate prime. Uguagliando la (19.21) e la (19.23) e risolvendo rispetto a U_{osc} segue che:

$$U_{\text{osc}} = \frac{\mathcal{C}_2 k_B \nu}{\exp\left(\mathcal{C}_2 \frac{\nu}{T}\right) - 1} \quad (19.24)$$

e, grazie alla (19.19), otteniamo l'espressione analitica per la densità di energia per unità di frequenza del corpo nero:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (19.25)$$

Quanto d'azione dove abbiamo introdotto il **quanto d'azione**:

$$h = \mathcal{C}_2 k_B = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s},$$

nota come **costante di Planck**.

Intensità spettrale La $u(\nu, T)$ è legata all'**intensità spettrale** (9.7), la cosiddetta legge di Planck, incontrata nel paragrafo 9.6 dalla semplice relazione:

$$f_{\text{CN}}(\nu) = \frac{c}{4} u(\nu, T),$$

che si ricava da considerazioni geometriche e fisiche che lascio a voi.

19.4.1 Il quanto di energia

Come sappiamo, la formula ottenuta o forse dovremmo scrivere *indovinata* da Planck è in ottimo accordo con i dati sperimentali non solo nei due regimi di frequenze considerati per ottenerla, ma in tutto lo spettro!

Per giustificare fisicamente l'espressione analitica della densità di energia partiamo ancora una volta dall'entropia dell'oscillatore. Integrando la (19.23) (per comodità poniamo fin da subito $\mathcal{C}_2 k_B = h$) arriviamo alla seguente forma per l'entropia dell'oscillatore:⁵

$$\begin{aligned} S_{\text{osc}} &= \frac{k_B}{h\nu} \int \ln\left(1 + \frac{h\nu}{U_{\text{osc}}}\right) dU_{\text{osc}} \\ &= k_B \left[\left(1 + \frac{U_{\text{osc}}}{h\nu}\right) \ln\left(1 + \frac{U_{\text{osc}}}{h\nu}\right) - \frac{U_{\text{osc}}}{h\nu} \ln\left(\frac{U_{\text{osc}}}{h\nu}\right) \right], \end{aligned} \quad (19.26)$$

⁵In generale, per $A > 0$:

$$\frac{1}{A} \int \ln\left(1 + \frac{A}{x}\right) dx = \left(1 + \frac{x}{A}\right) \ln\left(1 + \frac{x}{A}\right) - \frac{x}{A} \ln\left(\frac{x}{A}\right) + \ln A + \text{costante}.$$

che ora vogliamo giustificare applicando l'approccio statistico così come fece Planck a suo tempo. Si noti che la costante di integrazione è stata scelta in modo che sia rispettato il terzo principio della termodinamica, infatti per $T \rightarrow 0$ si ha $U_{\text{osc}} = 0$ per la (19.24) e anche S_{osc} deve annullarsi.

Innanzitutto assumiamo di avere un numero N molto grande di oscillatori indipendenti, cosicché l'energia totale sia $U_{\text{tot}} = NU_{\text{osc}}$ e l'entropia totale $S_{\text{tot}} = NS_{\text{osc}}$. In accordo con l'equazione di Boltzmann dovrà anche essere:

$$S_{\text{tot}} = k_B \ln W,$$

dove W è la probabilità termodinamica del sistema, ovvero il numero di modi in cui possiamo distribuire l'energia totale tra gli oscillatori.

Per calcolare W procediamo in modo simile a quanto fatto nel paragrafo 16.2, dove abbiamo *discretizzato* lo spazio delle fasi introducendo un elemento di volume arbitrario, per poi passare al continuo al termine del calcolo. Nel caso che stiamo trattando, questo corrisponde ad introdurre un **elemento arbitrario di energia** ε in modo che:

$$U_{\text{tot}} = M\varepsilon, \quad (19.27)$$

con $M \in \mathbb{N}$.

Nel calcolo di W , Planck assunse che gli elementi di energia ε fossero **indistinguibili**, perciò il risultato corrisponde al numero di combinazioni con ripetizione di lunghezza M di N elementi, ovvero (si veda l'appendice B):

$$W = \frac{(N + M - 1)!}{M!(N - 1)!}$$

da cui segue:

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} &= k_B \ln W \\ &= k_B \ln [(N + M - 1)!] - \ln(M!) - \ln[(N - 1)!]. \end{aligned}$$

Dal momento che $N, M \gg 1$, utilizziamo come di consueto l'approssimazione di Stirling, $\ln(x!) \approx x \ln x - x$ valida per $x \gg 1$, e ricaviamo, dopo qualche conto:

$$S_{\text{osc}} = k_B \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \ln \left(1 + \frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N} \ln \left(\frac{M}{N}\right) \right], \quad (19.28)$$

dove abbiamo usato $S_{\text{osc}} = S_{\text{tot}}/N$.

Le due espressioni per l'entropia, quella, per così dire, termodinamica (19.26) e quella statistica (19.28), coincidono se si richiede:

$$\frac{U_{\text{osc}}}{h\nu} = \frac{M}{N} \Rightarrow U_{\text{tot}} = M h\nu,$$

ma questo implica che l'elemento di energia ε che abbiamo introdotto nella (19.27) per il calcolo statistico non solo non è arbitrario, ma deve anche essere:

$$\varepsilon = h\nu.$$

In definitiva, l'espressione (19.26) dell'entropia dell'oscillatore ci dice che l'e-

Quanto di energia U_{tot} è distribuita tra gli oscillatori in quantità discrete $h\nu$, il **quanto di energia**.

Per riassumere la rilevanza di questo risultato, vorrei proporvi le parole che Albert Einstein utilizzò in memoria del fisico tedesco: Planck «*ha mostrato in modo convincente che in aggiunta alla struttura atomistica della materia c'è un tipo di struttura atomistica per l'energia, governata dalla costante universale h , che fu introdotta da Planck. [...] Questa scoperta è diventata la base di tutte le ricerche in fisica del Novecento e da allora ne ha quasi interamente condizionato lo sviluppo.*»⁶

19.5 La via di Einstein al quanto di energia

Nella strada seguita nel paragrafo precedente per arrivare alla formula di Planck si sono uniti elementi classici dell'elettromagnetismo e della termodinamica con un concetto del tutto nuovo e non classico, la quantizzazione dell'energia.

Secondo Einstein, invece «*Esiste una profonda distinzione formale tra i concetti teorici che i fisici si sono formati riguardo ai gas e ad altri corpi ponderabili e la teoria maxwelliana dei processi elettromagnetici nel cosiddetto spazio vuoto. [...] A me sembra che le osservazioni associate alla radiazione del corpo nero, alla fluorescenza, alla produzione di raggi catodici da parte della luce ultravioletta e ad altri fenomeni correlati connessi con l'emissione o la trasformazione della luce siano più facilmente comprensibili se si assume che l'energia della luce è distribuita in maniera discontinua nello spazio.*»⁷

Per sostenere questa tesi, almeno dal punto di vista “euristico”, partiamo dal lavoro di Einstein del 1905 da cui ho tratto le parole precedenti e consideriamo l'espansione isoterma di un gas ideale e la corrispondente espansione ad energia totale costante della radiazione all'interno di una cavità di un corpo nero.

Per quanto riguarda l'espansione isoterma di un **gas ideale** di N particelle, sappiamo da quanto visto nei capitoli precedenti che passando da un volume iniziale V_A a uno finale V_B si ha una variazione di entropia pari a:

$$\Delta S_{\text{gas}} = Nk_B \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Ricordiamo che in questo tipo di trasformazione l'energia interna del gas non varia.

Passiamo ora alla **radiazione di un corpo nero** alla temperatura T . Volendo utilizzare la termodinamica e seguendo la via di Einstein, ci poniamo

⁶A. Einstein, *Out of My Later Years: The Scientist, Philosopher, and Man Portrayed Through His Own Words by Albert Einstein* (Philosophical Library/Open Road).

⁷A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. 17, 132 (1905) — si veda anche la traduzione inglese *On a Heuristic Point of View about the Creation and Conversion of Light* in D. ter Haar, *The Old Quantum Theory* (Pergamon Press).

nel regime per cui vale la legge di Wien, ovvero per $\mathcal{C}_2\nu/T \gg 1$ e, invertendo la (19.16), possiamo scrivere:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\mathcal{C}_2\nu} \ln\left(\frac{u}{\mathcal{C}_1\nu^3}\right),$$

con $u = u(\nu, T)$ densità di energia per unità di frequenza. Dal momento che $dU = TdS$ e $dU = V du d\nu$, dove V è il volume occupato dalla radiazione, abbiamo:

$$dS = -\frac{1}{\mathcal{C}_2\nu} \ln\left(\frac{u}{\mathcal{C}_1\nu^3}\right) V du d\nu,$$

che, integrando rispetto a u , ci dà (la costante di integrazione è posta uguale a zero per considerazioni simili a quelle fatte nelle pagine precedenti):⁸

$$\begin{aligned} S &= -\frac{V u d\nu}{\mathcal{C}_2\nu} \left[\ln\left(\frac{u}{\mathcal{C}_1\nu^3}\right) - 1 \right], \\ &= -\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{C}_2\nu} \left[\ln\left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{C}_1\nu^3 V d\nu}\right) - 1 \right], \end{aligned}$$

dove abbiamo definito l'energia totale $\mathcal{E} = V u d\nu$ nell'intervallo di frequenze comprese tra ν e $\nu + d\nu$.

Se immaginiamo di eseguire una trasformazione che porti il volume occupato dalla radiazione del corpo nero dal valore iniziale V_A a quello finale V_B in modo che l'energia \mathcal{E} rimanga costante, come l'energia interna nel caso della trasformazione isoterma del gas ideale, la variazione di entropia corrispondente sarà (sempre per una data frequenza ν fissata):

$$\Delta S_{\text{rad}} = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{C}_2\nu} \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Confrontando la ΔS_{rad} con quella ottenuta per il gas ideale ΔS_{gas} , notiamo che le due formule sono *formalmente* identiche se poniamo:

$$Nk_B = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{C}_2\nu}.$$

Ricordando che il **quanto d'azione** è definito come $h = \mathcal{C}_2 k_B$, dall'identità precedente troviamo che l'energia totale della radiazione monocromatica si può anche scrivere come:

$$\mathcal{E} = N h \nu.$$

⁸In generale, per $A \in \mathbb{R}$:

$$\int \ln(Ax) dx = x [\ln(Ax) - 1] + \text{costante}.$$

Parafrasando Einstein, siamo giunti alla conclusione che, entro l'intervallo di validità della formula di radiazione di Wien, rispetto alla relazione tra entropia e volume una **radiazione monocromatica** si comporta termodinamicamente come se consistesse in un numero di **quanti di energia** indipendenti di grandezza $h\nu$. Da qui partono le considerazioni sul quanto di luce, il **Fotone** **fotone**, che condurranno Einstein al premio Nobel, ma questa è un'altra storia.

19.5.1 Einstein e la legge del corpo nero

In questo paragrafo ci proponiamo di calcolare l'energia media dell'oscillatore considerato da Planck ma introducendo fin dall'inizio l'**ipotesi dei quanti**. Assumeremo, quindi, che l'energia di un oscillatore di frequenza ν non possa variare in modo continuo, ma debba assumere valori multipli di $h\nu$, ovvero $\mathcal{E}_n = n h\nu$ con $n \in \mathbb{N}$.

Se l'oscillatore si trova in equilibrio termico alla temperatura T , la **densità di probabilità** che abbia un'energia $\mathcal{E} = \mathcal{E}(\nu, T)$ compresa tra \mathcal{E} e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ è fornita dalla **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**:

$$p(\mathcal{E}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right)$$

con la funzione di partizione data da:

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E},$$

dove

$$\rho(\mathcal{E}) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta(\mathcal{E} - n h\nu)$$

è la **densità dei livelli**, che già racchiude l'*ipotesi dei quanti* essendo $\delta(x)$ la delta di Dirac. L'energia media dell'oscillatore è perciò data da:

$$\begin{aligned} U_{\text{osc}} &= \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} \mathcal{E} p(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h\nu \exp\left(-\frac{n h\nu}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n h\nu}{k_B T}\right)}. \end{aligned}$$

Sommando le serie si ottiene facilmente:

$$U_{\text{osc}} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (19.29)$$

che è chiaramente uguale alla (19.24) ottenuta da Planck e non corrisponde al valore previsto dal teorema dell'equipartizione dell'energia!

Un procedimento analogo può essere seguito per ottenere l'energia media della **radiazione del corpo nero** che, per via della quantizzazione dell'energia, corrisponde alla medesima espressione data dalla (19.29).

Infine, nel paragrafo 19.2 abbiamo già ricavato la densità di modi per frequenze comprese tra ν e $\nu + d\nu$, rappresentata dalla (19.3), così possiamo scrivere direttamente la corrispondente densità dell'energia del corpo nero per unità di frequenza:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1},$$

che, come ci si può aspettare, coincide con la legge di Planck (19.25).

19.6 Considerazioni conclusive

Mi sembra importante sottolineare che la *quantizzazione* dell'energia non è alla base della meccanica quantistica, sebbene questa teoria tragga il suo nome dal termine “quanto”. Possiamo senz'altro affermare che la quantizzazione è un *indizio* rivelatore che ha portato a concludere che qualcosa non andava con la fisica classica (meccanica, termodinamica ed elettromagnetismo). Come ogni teoria scientifica, anche la meccanica quantistica si basa su alcuni postulati fondamentali e da questi, ad esempio, *segue* la quantizzazione e la legge di Planck per la radiazione del corpo nero. Il viceversa non è vero: la quantizzazione non implica i postulati fondamentali della meccanica quantistica.

Conclusione

DURANTE L'ULTIMO INCONTRO in aula non dimentico mai di ringraziare gli studenti e le studentesse per l'impegno dimostrato nel partecipare attivamente alle lezioni, con domande stimolanti e con le curiosità più svariate sulla termodinamica e sulla mia attività di ricerca nel mondo quantistico. Questo, però, è un libro e posso solo ricordarmi di quanto ho scritto nella Prefazione, ovvero che «*studiare per insegnare questa disciplina richiede di confrontarsi con giganti come Planck e il nostro Enrico Fermi*» e i molti altri che abbiamo incontrato in queste pagine. Io ho fatto del mio meglio per trasmettere non solo le nozioni necessarie, ma anche un po' del mio entusiasmo e della mia passione per la fisica. Per concludere, ho deciso di lasciarvi con qualche considerazione personale sullo studio e sulla ricerca, che mi auguro possano guidarvi nelle strade che sceglierete di seguire.

20.1 Il mondo, qualcosa di assoluto

È grazie all'amico e collega Lanfranco Belloni che ho imparato ad apprezzare anche il lato "umano" della scienza, nel senso che la conoscenza scientifica e il suo progresso sono inevitabilmente legati a uomini e donne, con la loro personalità, la loro cultura e, talvolta, anche con le loro bizzarrie. Probabilmente se non avessi incontrato Lanfranco e, soprattutto, non avessi collaborato con lui,¹ non avrei scritto questi *Appunti di Termodinamica* e non mi sarei appassionato tanto a questa branca della fisica. E non avrei neanche dedicato

¹L. Belloni e S. Olivares *Planck - La rivoluzione quantistica* (Pelago); L. Belloni e S. Olivares *Fermi - L'energia atomica* (Pelago).

del tempo ad approfondire la vita e il pensiero delle persone che hanno fatto (e fanno) scienza.

Max Planck, ad esempio, ha riassunto molto bene l'opportunità che viene data allo scienziato all'inizio della sua *Autobiografia scientifica*,² dove spiega in modo lucido il motivo che lo ha spinto a diventare scienziato:

«La decisione di dedicarmi alla scienza fu conseguenza diretta di una scoperta, che non ha mai cessato di riempirmi di entusiasmo fin dalla prima giovinezza: le leggi del pensiero umano coincidono con le leggi che regolano la successione delle impressioni che riceviamo dal mondo intorno a noi, sì che la logica pura può permetterci di penetrare nel meccanismo di quest'ultimo. A questo proposito è di fondamentale importanza che il mondo esterno sia qualcosa di indipendente dall'uomo, qualcosa di assoluto. La ricerca delle leggi che si applicano a questo assoluto mi parve lo scopo scientifico più alto della vita.»

Dovrebbe essere questo lo spirito con cui lo studente e la studentessa si pongono davanti ai vari argomenti trattati, arrivando ad interiorizzarli, a farli propri. È questo, in fondo, quello che intendevo quando scrivevo nella Prefazione a questi *Appunti* “vedere con occhi nuovi il mondo reale che ci circonda”.

Non si tratta più di mere nozioni che ci sono state insegnate o abbiamo letto su vari libri, ma quanto appreso è diventato lo strumento attraverso cui apprezzare ancora di più la *meraviglia* del mondo, dell'Universo (non solo quello termodinamico). La fisica Lise Meitner ricordò che Ludwig Boltzmann, di cui fu allieva, «era così entusiasta di ogni cosa che ci insegnava che dopo ogni lezione avevamo la sensazione che ci fosse stato rivelato un mondo nuovo e meraviglioso.»³

Studiare significa anche saper discutere in modo critico quello che si è imparato. Da questo segue l'importanza del giudizio del docente, che certifica le conoscenze acquisite, la loro adeguata comprensione e, magari, può offrire qualche consiglio per progredire ulteriormente.

Dallo studio e dalla ricerca nasce anche il desiderio di comunicare i propri risultati alla comunità, non solo scientifica. Ancora una volta vorrei ricordare qui il pensiero di Planck a tal riguardo, proponendovi la conclusione dell'*Autobiografia scientifica* menzionata sopra:

«Infine, ho avuto la possibilità di soddisfare il mio bisogno interiore di portare una testimonianza, per quanto possibile completa, tanto dei risultati del mio lavoro scientifico quanto del mio atteggiamento, quale cogli anni è venuto definendosi, verso le questioni generali, come il significato delle scienze esatte, i

²M. Planck, *Autobiografia scientifica e ultimi scritti* (Einaudi).

³«He was so enthusiastic about everything he taught us that one left every lecture with the feeling that a completely new and wonderful world had been revealed» — E. Broda, *Ludwig Boltzmann: Man, Physicist, Philosopher* (Ox Bow Press).

loro rapporti con la religione, la connessione fra causalità e libero arbitrio. Ho infatti accettato volentieri un numero sempre maggiore di inviti a tenere conferenze in accademie, università, società di cultura, e davanti al pubblico in generale; e queste conferenze sono state per me occasione di molti preziosi stimoli, che ricorderò sempre con gratitudine.»

Mi piacerebbe, così, che queste parole risuonino in voi come tuttora fanno in me e che vi spingano a non accontentarvi di quanto avete appreso, ma a farlo vostro, a vederlo intorno a voi anche quando può sembrare difficile se non addirittura impossibile.

Non fermatevi ai libri e alle lezioni, ma sappiate uscire dalle aule e camminare in un mondo, in un Universo, che *voi*, e sottolineo *voi*, avete imparato a osservare non da semplici spettatori passivi.

E che allora vi apparirà davvero nuovo e meraviglioso in modo unico.

20.2 Ringraziamenti

Innanzitutto, sono molto grato ai lettori e alle lettrici, agli studenti e alle studentesse che mi hanno segnalato vari errori e sviste, che ho avuto modo di correggere in questa edizione.

Ringrazio di cuore Fabrizio Castelli, Alessandro Lascialfari, Giancarlo Maero, Michele Notarnicola, Matteo Paris, Andrea Smirne ed Edoardo Suer-ra per le utili discussioni e i loro puntuali commenti.

Esprimo, infine, la mia più profonda gratitudine a Leonardo Gariboldi che, con il suo occhio attento, la lettura critica e i preziosi consigli, mi ha permesso di migliorare l'esposizione di alcuni degli argomenti trattati.

Appendici

Appendice A

Costanti e conversioni tra unità

Valori approssimati di alcune costanti

Costante	Simbolo	Valore	Unità di misura
Costante dei gas	R	8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
		1.987	$\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
		0.0821	$\text{L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Costante di Boltzmann	k_B	1.381×10^{-23}	JK^{-1}
		8.617×10^{-5}	eVK^{-1}
Numero di Avogadro	\mathcal{N}_A	6.022×10^{23}	mol^{-1}
Costante di Stefan–Boltzmann	σ	5.67×10^{-8}	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
Costante di Wien	b	2897.8	μmK
Costante di Planck	h	6.626×10^{-34}	Js
		4.136×10^{-15}	eVs
Costante di Planck ridotta	\hbar	1.055×10^{-34}	Js
		6.583×10^{-16}	eVs
Elettronvolt	eV	1.602×10^{-19}	J
Velocità della luce nel vuoto	c	2.998×10^8	ms^{-1}
Massa dell'elettrone	m_e	9.109×10^{-31}	kg

Continua alla pagina successiva

Continua dalla pagina precedente

Costante	Simbolo	Valore	Unità di misura
Massa del protone	m_p	1.673×10^{-27}	kg
Massa del neutrone	m_n	1.675×10^{-27}	kg
Unità di massa atomica	u	1.661×10^{-27}	kg
Carica elementare	e	1.602×10^{-19}	C
Raggio di Bohr	a_0	0.529×10^{-10}	m
Costante gravitazionale	G	6.673×10^{-11}	$\text{N m}^2 \text{kg}^{-2}$
Permeabilità del vuoto	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	H m^{-1}
Permittività del vuoto	ε_0	8.854×10^{-12}	F m^{-1}
Magnetone di Bohr	μ_B	9.274×10^{-24}	J T^{-1}
Magnetone nucleare	μ_N	5.050×10^{-27}	J T^{-1}

Dati astronomici

Corpo celeste	Massa (kg)	Raggio (m)
Terra	5.97×10^{24}	6.37×10^3
Sole	1.99×10^{30}	6.96×10^8

Conversioni tra unità di misura

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr} = 760 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm} = 750 \text{ Torr}$$

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

$$1 \text{ Cal} = 4.186 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

Elementi di calcolo combinatorio

Combinazioni con ripetizione

Vogliamo calcolare il numero di modi in cui possiamo scegliere M oggetti selezionati da un insieme Ω che ne contiene N , assumendo che ogni oggetto possa essere preso più volte.

Innanzitutto associamo un numero a ciascuno degli oggetti contenuti in Ω in modo che gli M oggetti scelti possano essere ordinati secondo la sequenza

$$m_1 \leq m_2 \leq m_3 \leq \dots \leq m_M,$$

dove m_k indica appunto il numero associato all'elemento k -esimo. Dal momento che possono esserci ripetizioni, è possibile che il medesimo numero compaia più volte. Ora consideriamo la nuova sequenza

$$m_1 < (m_2 + 1) < (m_3 + 2) < \dots < (m_M + M - 1),$$

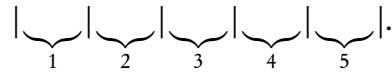
in cui, chiaramente, non possono più esserci numeri uguali. Questa nuova sequenza di numeri può essere vista come un sottoinsieme di M elementi *differenti* di un insieme $\tilde{\Omega}$ contenente $N + M - 1$ numeri.

Quindi, il nostro problema è equivalente a contare il numero di modi W in cui possiamo scegliere M elementi *senza che ci sia ripetizione* selezionandoli da un insieme che ne contiene $N + M - 1$, ovvero alle *combinazioni semplici* di ordine M di $N + M - 1$ elementi:

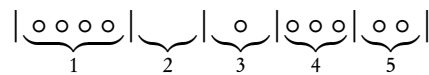
$$W = \frac{(N + M - 1)!}{M! (N - 1)!}. \quad (\text{B.1})$$

Questo problema corrisponde anche a contare il numero di modi in cui n particelle *indistinguibili* possono essere distribuite su g livelli, come abbiamo

visto nel capitolo 16 per il calcolo della statistica di Maxwell–Boltzmann. Immaginiamo che ogni livello sia un contenitore, che rappresentiamo in maniera schematica come uno spazio delimitato da sbarrette verticali. Ad esempio, per $g = 5$ abbiamo:



Si noti che, in generale, una volta fissate la prima e l'ultima sbarretta, per delimitare g contenitori occorrono $g - 1$ sbarrette. Ora vogliamo contare in quanti modi W sia possibile distribuire n palline identiche, che rappresentiamo il simbolo “o”, in questi contenitori. Se poniamo, per esempio, $n = 10$, una delle possibili configurazioni è la seguente (alcuni contenitori possono anche essere vuoti):



o, rimuovendo il numero riferito ai contenitori:



che risulta essere una sequenza di due simboli: “|” e “o”. A questo punto diventa chiaro come calcolare W . Se, infatti, i simboli fossero *distinguibili*, avremmo $W = (n + g - 1)!$, ovvero il numero di permutazioni degli $n + g - 1$ elementi totali (le n palline e le $g - 1$ sbarrette che delimitano i contenitori, escludendo la prima e l'ultima che sono fisse). Per tenere conto dell'*indistinguibilità* è ora sufficiente dividere il numero precedente di permutazioni per il numero di permutazioni delle n particelle e delle $g - 1$ sbarrette, anch'esse indistinguibili, ottenendo:

$$W = \frac{(n + g - 1)!}{n! (g - 1)!},$$

che corrisponde alla (B.1) con $N = n$ e $M = g$.

Identità matematiche

Relazioni tra le derivate parziali di una funzione

Consideriamo tre variabili x , y e z legate dalla funzione implicita

$$f(x, y, z) = 0.$$

Fissando due variabili, possiamo ad esempio scrivere:

$$x(y, z) \quad \text{e} \quad y(x, z),$$

che, differenziate, ci danno:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad \text{e} \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz,$$

rispettivamente. Se sostituiamo l'espressione di dy nel differenziale della funzione $x(y, z)$, si ha, dopo un po' di algebra:

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1 \right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz = 0.$$

Ma questo significa che i coefficienti di dx e dz devono essere nulli, cioè devono valere le identità:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z},$$

e

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x.$$

Da quanto dimostrato, vale anche:

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

Indice analitico

A

Ambiente, 5
Assorbanza, 95
Atkins, P., 146

B

Boltzmann, L. E., 149
Bomba calorimetrica, 184
Bose, S., 219
Bosoni, 219

C

Callen, H. B., 221
Calore, 20, 213
Calore latente, 163, 164, 181, 197, 249
 e entalpia, 189
Calore specifico, 22, 66
 c_V (gas ideale), 68
 c_p (gas di van der Waals), 174
 c_p (gas ideale), 68
 c_p e entalpia, 188
 dei solidi, 70, 155
 dell'acqua, 23
 tabella valori, 23
 tabella valori (gas reali), 173
Caloria, 22, 23
 equivalente meccanico, 59

Calorico, 105

Calorimetro

 delle mescolanze, 24
 equivalente in acqua, 25
 di Laplace e Lavoisier, 116

Cammino libero medio, 44

Capacità termica, 23, 67, 238

Carnot, N. L. S., 105

Catastrofe ultravioletta, 257, 260

Ciclo

 di Carnot, 106, 114, 116, 119, 145, 180

 di Ericsson, 121

 frigorifero, 53

 termico, 53

Clausius, R. J. E., 110

 disuguaglianza di, 127

 integrale di, 127

 teorema, 127

Coefficiente

 adiabatico, 73

 di dilatazione lineare, 14

 di dilatazione lineare (tabella solidi), 15

 di dilatazione volumetrica, 12, 13, 194

 di dilatazione volumetrica

- (tabella liquidi), 15
- di Joule–Thomson, 242
 - (gas di van der Waals), 246
 - (gas ideale), 245
- di prestazione (macchina frigorifera), 108
- di prestazione (pompa di calore), 109
- di scambio termico unitario, 89
- Combinazioni semplici, 148
- Compressibilità, 12, 13, 239
- Condizione
 - di Clausius, 65
 - di Joule, 66
- Conducibilità termica, 85
- Conduttanza convettiva unitaria, 89
- Conduttanza unitaria, 87
 - lastre in serie, 88
- Convezione
 - forzata, 88
 - naturale, 88
- Coordinate termodinamiche, 11
- Corpo grigio, 99
- Corpo nero, 96, 257
 - intensità spettrale, 97, 270
 - radiazione, 96
- Costante
 - di Avogadro (\mathcal{N}_A), 18
 - di Boltzmann (k_B), 33
 - di Planck (h), 97, 270
 - di Stefan–Boltzmann (σ), 97
 - di Wien (b), 98
 - universale dei gas (R), 17
- Costanti di van der Waals (tabella valori), 168
- Covolume, 167
- Curva isoentalpica, 242
- D**
- Diagramma entropico, 145
- Dilatazione termica
 - dei gas, 14
 - dei liquidi, 14
 - dei solidi, 11
- Distribuzione
 - delle energie cinetiche di un gas ideale, 41, 209
 - delle velocità di
 - Maxwell–Boltzmann, 39
 - delle velocità di un gas ideale, 39
 - di Maxwell–Boltzmann (oscillatore), 274
- Disuguaglianza di Clausius, 127
- E**
- Effetto Joule–Thomson, 177, 242
- Ehrenfest, P., 248
- Einstein, A., 257, 272
- Emittanza spettrale, 98
 - media (tabella valori), 98
- Energia
 - degradata, 138, 140, 142
 - interna, 56, 60, 159
 - gas di van der Waals, 172
 - gas monoatomico, 32
- Energia di Fermi, 218
- Energia libera
 - di Gibbs (G), 192, 232, 248
 - di Helmholtz (F), 190, 232
 - di Helmholtz (gas ideale), 191
 - di Helmholtz (gas reale), 191
- Entalpia (H), 185, 232
 - processo endotermico, 186
 - processo esotermico, 186
 - standard di formazione, 186
 - tabella valori, 186
- Entropia, 128, 213, 249
 - additività, 130, 149
 - configurazionale, 216
 - di mescolamento, 216
 - gas di van der Waals, 173
 - gas ideale, 144
 - residua, 155
 - trasformazione infinitesima, 129

- Equazione
 barometrica, 36
 degli stati corrispondenti, 169
 dell'energia, 160, 191
 di Abraham–Lorentz, 266
 di bilancio, 223
 di Boltzmann, 152, 212
 di Clapeyron, 18, 27, 48, 210, 214
 di Clausius–Clapeyron, 165, 181, 197
 di Eulero, 226
 di Gibbs–Duhem, 226
 di Sackur–Tetrode, 144, 215
 di stato dei gas perfetti, 18
 di stato termodinamica, 225
 di van der Waals, 167
 di van der Waals (liquidi), 168
- Equazioni di Poisson (adiabatica reversibile), 74
- Equilibrio
 chimico, 47
 meccanico, 6, 47
 termico, 7, 47
 termodinamico, 47
- Equipartizione dell'energia
 teorema, 33, 41
- Equivalente meccanico della
 caloria, 59
- Espansione libera
 gas ideale, 64, 112, 134, 147, 151
 gas reale, 175
- Esponente critico, 254
- F
- Fase
 gassosa, 247
 liquida, 247
 solida, 247
- Fermi, E., 152, 217
- Fermioni, 217
- Ferromagnetico, 248
- Fisher, M. E., 248
- Fluido supercritico, 199, 250
- Flusso di calore, 86
- Fluttuazioni statistiche, 254
- Forze termodinamiche, 225
- Fotone, 274
- Freccia del tempo, 132
- Funzione
 di partizione, 207
 di risposta, 231, 237, 243, 250
 di stato, 47, 63
 di stato (energia interna), 63
- G
- Gas ideale, 14, 27
 equazione di stato, 18
- Gas monoatomico
 energia interna, 32, 208
- Ghiaccio secco, 199
- Gibbs, J. W., 185
- Gradi di libertà
 gas biatomico, 34
 gas monoatomico, 34
 gas poliatomico, 34
- Gradiente adiabatico secco, 80, 81
- H
- Helmholtz, H. L., 58
- I
- Irraggiamento termico, 94
- Isoterma
 critica, 162, 168, 200
 di Andrews, 162
 di van der Waals, 168
- J
- Jeans, J. H., 260
- Joule, J. P., 20, 58
 mulinello di, 20, 57
- L
- Landau, L. D., 253
- Lavoro
 caotico, 58, 136, 190
 compiuto dal sistema, 50
 compiuto sul sistema, 50
 coordinato, 58, 146, 190
 elementare, 50
 esterno, 50

- Legge
di trasmissione del calore in regime stazionario, 85
dello spostamento di Wien, 98, 264
di Boyle–Mariotte (gas ideali), 16, 71, 162
di Charles (gas ideali), 16
di Dalton, 31
di Dulong–Petit, 34, 69
di Fourier, 85
di Gay–Lussac (gas ideali), 113
di Gay-Lussac (gas ideali), 16
di Hess, 187
di Joule–Clausius, 28, 30, 167
di Kirchhoff, 99
di Newton del raffreddamento, 93
di Planck (corpo nero), 97, 270
di Rayleigh, 261
di Rayleigh–Jeans, 260
di Stefan–Boltzmann, 97, 262
di Wien, 264
- Lord Kelvin, 108, 110
- M
- Maxwell, J. C., 9
Mayer, J. R., 58
Meccanica statistica, 257
Meitner, L, 278
Modello di Debye, 34, 70, 155
Moto perpetuo
di prima specie, 55
di seconda specie, 103
- N
- Nernst, W. H., 154
Numero di Rayleigh (R_a), 88
- O
- Opalescenza critica, 254
- P
- Paradosso di Gibbs, 217
Partizione, 204
più probabile, 206
- Pentola a pressione, 165
- Piano
di Clapeyron, 49, 159, 199
di Gibbs, 145
- Planck, M., 97, 103, 257, 266
- Plasma, 198, 248
- Pompa di calore, 108
- Potenza termica, 85
- Potenziale
chimico, 219, 226
di Lennard–Jones, 161
gran-canonic, 233
- Potenziali termodinamici, 231
- Potere calorifico, 184
- Pressione, 7
cinetica (liquidi), 168
definizione cinetica, 28, 30
di coesione (liquidi), 168
di radiazione, 261
interna (gas reale), 167
termodinamica, 226
- Pressioni parziali, 31
- Primo principio, 59, 61, 105, 146, 189, 223
forma differenziale, 61, 213, 223
- Principio
di esclusione di Pauli, 217
di massima entropia, 210
zero, 7, 229
- Probabilità termodinamica, 149, 204
- Processo virtuale, 228
infinitesimo, 228
- Proprietà
estensive, 6
intensive, 6
- Punto
critico, 162, 169, 250
critico dell’acqua, 199
di rugiada, 162
di tutto liquido, 162
triplo, 256
dell’acqua, 116, 199

Q

Quadrato termodinamico, 195

Quanto

d'azione, 270

di energia, 272

R

Rayleigh, J. W. S., 260

Regola delle fasi di Gibbs, 256

Relazione

di Maxwell, 191, 193

di Mayer, 67, 240

Relazioni di Maxwell, 189, 196

Rendimento

ciclo di Carnot, 107

macchina termica, 106, 139

Riflettanza, 95

S

Scala

assoluta, 10

Celsius, 10

Kelvin, 10

termodinamica, 10, 115

termodinamica assoluta, 116

termometrica, 9

Secondo principio, 146, 189, 224

enunciato di Kelvin–Planck,
110

enunciato con l'entropia, 131,
132

enunciato di Clausius, 110

Simon, F. E., 154

Sistema, 5

aperto, 5

chiuso, 5

isolato, 5, 131

non omogeneo, 183

Sorgente di calore, 24

Spazio delle fasi, 208

Stabilità termodinamica

energia, 236

entropia, 234

Statistica

di Bose–Einstein, 219

di Fermi–Dirac, 218

di Maxwell–Boltzmann, 207

Stato supercritico, 199

Superconduttore, 248

Superfluido, 248

^4He , 251

T

Temperatura, 9, 113

assoluta, 113

critica, 168

definizione cinetica, 32

di Debye, 70

di inversione, 179, 243

termodinamica, 115, 225, 226

Tensione di vapore saturo, 162,

170, 180

Teorema

dell'energia cinetica, 55

di Carnot (corollario), 123

di Carnot (primo), 107

di Carnot (secondo), 122

di Clausius, 127

di Nernst, 210

Teoria cinetica dei gas, 27

Termometro, 8, 9, 113

a gas, 17, 113

Termostato, 24

Terzo principio

(Nernst), 156

(Nernst, β), 210

(Nernst–Simon), 154

(Planck), 154

(postulato), 225

Transizione λ (^4He), 250

Transizione di fase, 198, 248

brinamento, 198

condensazione, 198

continua, 252

critica, 252, 253

del primo ordine (Ehrenfest),
248

del secondo ordine

- (Ehrenfest), 250
 - deposizione, 198
 - di prima specie, 251
 - di secondo ordine, 252
 - fusione, 198
 - ionizzazione, 198
 - liquefazione, 198
 - ricombinazione, 198
 - solidificazione, 198
 - sublimazione, 198
 - vaporizzazione, 198
 - Trasferimento di calore
 - conduzione, 84, 105, 133
 - convezione, 83
 - irraggiamento, 83
 - Trasformata di Legendre, 231
 - Trasformazione
 - adiabatica (gas di van der Waals), 173
 - adiabatica (gas ideali), 73
 - ciclica, 53, 104
 - irreversibile, 49, 130, 135, 142
 - isobara (gas ideali), 16, 71, 156
 - isocora (gas ideali), 16, 72
 - isoterma (gas ideali), 16, 71, 103, 135, 142
 - isoterma (gas reale), 162
 - lontana dall'equilibrio, 49, 137
 - politropica (gas ideale), 75
 - quasi-statica, 48
 - reversibile, 48
 - spontanea, 48
 - Trasmittanza, 95
- U
- Universo termodinamico, 5, 132
- V
- Van der Waals, J., 166
 - Variabili
 - di stato, 222
 - estensive, 222
 - intensive, 222
 - naturali, 195
 - ridotte (gas reale), 169
 - Velocità
 - media (gas ideale), 40
 - più probabile (gas ideale), 40
 - quadratica media, 177
 - quadratica media (gas ideale), 29, 40
 - Volume, 249
- W
- Wien, W., 261
- Z
- Zero assoluto, 117, 154

Appunti di Termodinamica

Stefano Olivares

Appunti di Termodinamica non vogliono essere un nuovo testo sull'argomento. Sono "appunti", a volte molto approfonditi, che si propongono di essere prima di tutto utili per fare propri gli elementi fondamentali della termodinamica. Questo libro si basa sul percorso pensato per l'insegnamento di Termodinamica per il Corso di Laurea in Fisica dell'Università degli Studi di Milano. Un percorso intrapreso innanzitutto dall'autore, come primo e ultimo studente, per rispondere alle domande che nascono addentrandosi nello studio della termodinamica. A volte si tratta di domande anche curiose, ma mai banali, che permettono a chi guarda attentamente di vedere con occhi nuovi il mondo che ci circonda e che, si spera, possa infine apparire un mondo nuovo e meraviglioso!

In copertina: Natura e Fisica - Biotopo di Echen, Folgaria (TN) – © Stefano Olivares

ISBN 979-12-5510-039-3 (print)
ISBN 979-12-5510-043-0 (PDF)
ISBN 979-12-5510-045-4 (EPUB)
DOI 10.54103/milanoup.127