

Lezioni di Termodinamica

Paolo Fornasini

21 luglio 2025

Prefazione

Questo libro nasce dalla rielaborazione del materiale accumulato durante la preparazione di corsi di Termodinamica per studenti di Fisica del terzo o quarto anno.

Nei corsi introduttivi di Fisica vengono presentati i Principi della Termodinamica e le grandezze fondamentali ad essi collegate: temperatura, energia interna ed entropia. Esempi ed esercizi si limitano generalmente a sistemi molto semplici, quali i gas ideali mono- e bi-atomici. Per molti studenti la Termodinamica si riduce alla scienza dei motori termici e l'entropia rimane un concetto nebuloso. È pertanto quasi inevitabile che sfuggano la vastità degli ambiti di applicazione della Termodinamica, l'eleganza formale del suo edificio matematico, l'interpretazione statistica dei suoi concetti di base.

Le presenti lezioni si rivolgono a studenti universitari che già hanno appreso i primi rudimenti della Termodinamica in un corso introduttivo di Fisica. Il loro scopo è fornire un approfondimento dei concetti di base e aprire una prospettiva sulle molteplici possibili applicazioni della Termodinamica.

Le prime tre parti del libro sono dedicate all'introduzione dei concetti di base secondo tre diversi approcci: quello classico basato sulle trasformazioni cicliche, quello assiomatico basato sulla descrizione dei sistemi in termini di coordinate e sul principio di massimo dell'entropia nei sistemi isolati, e infine l'approccio statistico.

Quarta e quinta parte sono dedicate ad applicazioni particolarmente importanti dal punto di vista sia concettuale che tecnico: sistemi magnetici, basse temperature e transizioni di fase.

La sesta parte contiene un'introduzione alla Termodinamica dei processi irreversibili.

La settima parte è dedicata ad una miscellanea di applicazioni (statistica del gas ideale, termodinamica dei cristalli, etc).

In appendice il lettore potrà trovare alcune note sullo sviluppo storico e brevi cenni biografici sugli scienziati responsabili dei più importanti sviluppi della Termodinamica, nonché alcune pratiche tabelle.

Indice

I	I principi della Termodinamica	1
1	Concetti di base	3
1.1	Sistemi e fenomeni termodinamici	3
1.2	Stato termodinamico e coordinate termodinamiche	4
1.3	Equilibrio	7
1.4	Trasformazioni	9
1.5	Classificazioni della termodinamica	11
2	Principio zero: temperatura	13
2.1	Equilibrio termico e sue proprietà	13
2.2	Definizione di Temperatura	14
2.3	Temperatura empirica	15
2.4	Termometro a gas	16
2.5	Equazione di stato termica	17
2.6	Interpretazione microscopica della temperatura	17
3	Il Primo Principio	19
3.1	Energia interna, lavoro e calore	19
3.2	Conservazione dell'energia	21
3.3	Interpretazione microscopica	22
3.4	Lavoro termodinamico	24
3.5	Trasformazioni di un gas ideale	25
3.6	Lavoro di magnetizzazione	28
3.7	Lavoro di polarizzazione di un dielettrico	32
4	Il Secondo Principio	35
4.1	Le conversioni calore-lavoro	35
4.2	Enunciati del Secondo Principio	37
4.3	Teorema di Carnot, temperatura termodinamica	38
4.4	Teorema di Clausius.	43
4.5	Entropia.	47
4.6	Considerazioni finali	53
II	Termodinamica macroscopica dell'equilibrio	55
5	Postulati della termodinamica dell'equilibrio	57
5.1	Postulato dell'equilibrio	57
5.2	Il problema fondamentale	59
5.3	Postulati dell'entropia	61

6	Rappresentazioni dell'entropia e dell'energia	65
6.1	Coordinate intensive	65
6.2	Rappresentazione dell'entropia	66
6.3	Rappresentazione dell'energia	71
6.4	Proprietà delle equazioni fondamentali	74
7	Equazioni fondamentali alternative	81
7.1	Trasformate di Legendre	81
7.2	Trasformate di Legendre in termodinamica	84
7.3	Relazioni matematiche tra le grandezze termodinamiche	87
8	I potenziali termodinamici	91
8.1	Energia interna U	92
8.2	Entalpia H	97
8.3	Energia libera di Helmholtz F	101
8.4	Energia libera di Gibbs G	104
8.5	L'equilibrio chimico	105
9	Funzioni risposta	111
9.1	Capacità termiche e calori specifici	111
9.2	Compressibilità	116
9.3	Coefficiente di espansione termica	117
9.4	Relazioni tra le funzioni risposta	120
9.5	Funzioni risposta ed energia libera di Gibbs	124
9.6	Stabilità dell'equilibrio termodinamico	126
10	Processi termodinamici	131
10.1	Compressione isoterma reversibile	131
10.2	Compressione adiabatica reversibile	133
10.3	Ciclo di Carnot	134
10.4	Effetto Joule: espansione libera adiabatica di un gas	136
10.5	Effetto Joule-Thomson	138
11	Equilibrio chimico	141
11.1	Potenziale chimico del gas ideale	141
11.2	Termodinamica delle miscele di gas ideali	144
11.3	Sistemi aperti	150
11.4	Reazioni chimiche	151
III	Termodinamica statistica	159
12	Introduzione alla termodinamica statistica	161
12.1	Termodinamica macroscopica e approccio statistico	161
12.2	Stato microscopico di particella singola	163
12.3	Stato microscopico di un sistema di molte particelle	166
12.4	Il ruolo e i metodi della statistica	168
12.5	Insiemi statistici	171
13	Insieme microcanonico. Entropia	173
13.1	Postulato dell'equi-probabilità dei micro-stati	173
13.2	Processi termodinamici in sistemi isolati	176
13.3	Entropia	177
13.4	Calcolo dei microstati	180
13.5	Evoluzione dei microstati	184

14 Distribuzione canonica	187
14.1 Metodo di Boltzmann-Plank	188
14.2 Ricerca della distribuzione più probabile	189
14.3 Distribuzione canonica	190
15 Interpretazione statistica delle grandezze termodinamiche	195
15.1 Energia interna termodinamica	195
15.2 Entropia	198
15.3 Calore, lavoro e temperatura	199
15.4 Funzione di partizione e grandezze termodinamiche	202
15.5 Entropia e temperatura per il gas ideale	204
16 Statistica delle particelle	207
16.1 Distinguibilità e indistinguibilità	207
16.2 Calcolo dei microstati	211
16.3 Distribuzioni più probabili	212
16.4 Statistica di Maxwell-Boltzmann	214
16.5 Statistica di Bose-Einstein	221
16.6 Statistica di Fermi-Dirac	221
 IV Sistemi magnetici e basse temperature	 223
17 Termodinamica dei sistemi magnetici	225
17.1 Concetti fondamentali	225
17.2 Funzioni risposta	228
17.3 Processi termodinamici nei sistemi magnetici	233
17.4 Effetti magneto-meccanici	236
18 Statistica dei sistemi paramagnetici	239
18.1 Richiami di magnetismo atomico	239
18.2 Energia potenziale magnetica	241
18.3 Sistema a due livelli	243
18.4 Termodinamica e statistica delle sostanze magnetiche	249
19 Termodinamica delle basse temperature	255
19.1 Fluidi criogenici e tecniche correlate	255
19.2 Raffreddamento per smagnetizzazione adiabatica	258
20 Terzo Principio	259
20.1 Il problema dello zero assoluto	259
20.2 Enunciato dell'irraggiungibilità	260
20.3 Enunciato di Nernst-Simon	261
20.4 Enunciato di Planck	262
21 Temperature kelvin negative	265
21.1 Significato di temperatura kelvin negativa	265
21.2 Come realizzare temperature kelvin negative	267
21.3 Temperature negative e termodinamica	268
 V Equilibri e transizioni di fase	 269
22 Fasi: aspetti fenomenologici	271
22.1 Introduzione	271
22.2 Sistemi a un componente: stati di aggregazione	272

22.3 Fasi solide	275
22.4 Fasi metastabili e sistemi fuori equilibrio	276
22.5 Sistemi a un componente: altre transizioni di fase	278
22.6 Sistemi a più componenti	281
23 Aspetti termodinamici di equilibri e transizioni di fase	283
23.1 Equilibri di fase e funzione di Gibbs	283
23.2 Regola delle fasi di Gibbs	286
23.3 Curve di coesistenza: equazione di Clausius–Clapeyron	288
23.4 Classificazione delle transizioni di fase	290
23.5 Stabilità dell’equilibrio e transizioni di fase	293
24 Equilibrio e transizioni nei fluidi	299
24.1 La curva di coesistenza	299
24.2 Tensione superficiale	303
24.3 Condensazione ed ebollizione	306
24.4 La transizione critica liquido–vapore	308
24.5 La teoria di Van der Waals	311
25 Sistemi a molti componenti	321
25.1 Esempi	321
25.2 Regola delle fasi, dimostrazione	322
25.3 Sistemi solidi a due componenti	324
26 Solidi non cristallini. La transizione vetrosa	329
26.1 Struttura microscopica dei solidi	329
26.2 La transizione vetrosa: aspetti fenomenologici	334
26.3 La transizione vetrosa: aspetti termodinamici	336
VI Termodinamica dei processi irreversibili	339
27 Introduzione alla termodinamica dei processi irreversibili	341
27.1 Richiami sulla termodinamica dell’equilibrio	341
27.2 Termodinamica macroscopica del non equilibrio	342
28 Produzione di entropia	347
28.1 Produzione di entropia in sistemi discreti	347
28.2 Sistemi continui: forze e flussi	352
28.3 Produzione locale di entropia	355
28.4 Proprietà di forze e flussi termodinamici	357
29 Processi lineari accoppiati	361
29.1 Principio di Curie e sue conseguenze	361
29.2 Relazioni di reciprocità di Onsager	362
29.3 Ulteriori vincoli sui coefficienti cinetici	363
29.4 Dimostrazione statistica delle relazioni di Onsager	364
30 Fenomeni termoelettrici	367
30.1 Conduzione elettrica e conduzione termica	367
30.2 Accoppiamento dei processi e produzione di entropia	369
30.3 Effetto Seebeck. La termocoppia	372
30.4 Effetti Peltier e Thomson	374

31 Stati stazionari di non equilibrio	377
31.1 Definizione e proprietà	377
31.2 Minima produzione di entropia	379
31.3 Flusso di entropia	381
31.4 Stabilità dello stato stazionario di non-equilibrio	382
 VII Complementi e applicazioni	 385
32 Modello cinetico dei gas ideali	387
32.1 Proprietà termodinamiche dei gas ideali	387
32.2 Il modello cinetico del gas ideale mono-atomico	389
32.3 Gas ideali non mono-atomici	391
32.4 Distribuzioni delle velocità e delle energie	391
32.5 Limiti del modello e della trattazione classica	392
 33 Statistica dei gas ideali	 393
33.1 Gas ideale mono-atomico: statistica	393
33.2 Gas ideale monoatomico: grandezze termodinamiche	396
33.3 Gas ideale biatomico	397
 VIII Appendici	 403
A Tabelle	405
A.1 Alfabeto greco	405
A.2 Costanti della Fisica	405
A.3 Scale di temperatura	407
 B Note storiche	 409
B.1 Sviluppo storico dei concetti fondamentali	409
B.2 Personaggi rilevanti	412
 C Bibliografia essenziale	 417

Parte I

I principi della Termodinamica

Questa Parte [I](#) è dedicata ai principi fondamentali della Termodinamica: principio zero, primo principio e secondo principio (il terzo principio verrà considerato più avanti, nella Parte [IV](#) al Cap.[20](#)). Corrispondentemente, vengono introdotte le tre grandezze termodinamiche temperatura, energia interna ed entropia.

Si suppone che il lettore abbia già una conoscenza basilare della Termodinamica, tipicamente a livello del primo anno di Università. Questa Parte [I](#) presenta una revisione critica ed un'eventuale estensione di concetti in precedenza acquisiti, e fornisce la base fenomenologica su cui verrà costruita la trattazione assiomatica della Parte [II](#).

Capitolo 1

Concetti di base

In questo primo capitolo definiremo l'oggetto di studio della Termodinamica, chiarendo il concetto di *sistema termodinamico* e facendo una classificazione generale dei sistemi termodinamici.

Metteremo in luce anche le principali differenze tra Meccanica e Termodinamica, in termini di sistemi fisici considerati, grandezze utilizzate, condizioni di equilibrio e criteri di evoluzione.

1.1 Sistemi e fenomeni termodinamici

Quali sono i sistemi fisici ed i fenomeni che formano l'oggetto di studio della Termodinamica?

La Termodinamica nasce, nella prima metà del XIX secolo, per fornire un quadro concettuale ai processi di produzione di lavoro meccanico mediante sfruttamento del calore nei cosiddetti “motori termici”; nasce da qui il nome stesso “termo-dinamica”. In tale ambito, il sistema termodinamico è un fluido che, nel motore termico, subisce una serie di trasformazioni cicliche, a seguito delle quali avviene la trasformazione parziale di calore in lavoro.

Successivamente, l'applicazione dei principi e dei metodi della Termodinamica si estende progressivamente a numerosi altri sistemi e fenomeni: reazioni chimiche, trasformazioni di fase, fenomeni di diffusione della materia, processi di magnetizzazione e di polarizzazione elettrica, etc.

Tutti questi fenomeni non possono essere descritti, almeno dal punto di vista macroscopico, in termini puramente meccanici. Nuove grandezze (temperatura, energia interna, calore, entropia, ...) sono introdotte, e nuovi principi sono formulati (i Principi della Termodinamica, che verranno considerati nei prossimi capitoli di questa Parte I).

Nella seconda metà del XIX secolo si rafforzano progressivamente le evidenze a favore della costituzione atomica della materia. Corrispondentemente si sviluppano i tentativi di interpretazione dei fenomeni termodinamici in termini meccanicistici, cioè a partire dalla struttura atomica della materia e dalle interazioni tra atomi. L'approccio microscopico, iniziato con il caso particolare del modello cinetico dei gas ideali, culmina con l'impostazione generale della Termodinamica statistica (che verrà presa in considerazione nella Parte III).

La conoscenza della struttura atomica della materia consente di dare una risposta generale alla domanda che ci siamo posti all'inizio; cos'è un sistema termodinamico?

I sistemi termodinamici sono sistemi composti da un numero estremamente grande di atomi o molecole e la Termodinamica si occupa della loro descrizione macroscopica. È proprio la presenza di un enorme numero di costituenti elementari che fa nascere alcune proprietà che non sono suscettibili di una descrizione puramente meccanica a livello macroscopico (tipicamente le proprietà termiche, che richiedono l'introduzione di una grandezza non meccanica, la temperatura).

La Termodinamica statistica ha messo in evidenza come le proprietà termodinamiche siano l'effetto mediato del comportamento meccanico di un grande numero di costituenti elementari. Quanto più grande è il numero di costituenti elementari, tanto più ridotte sono le fluttuazioni di alcune grandezze rispetto ai loro valori medi. Quando le fluttuazioni sono sufficientemente ridotte, il compor-

tamento medio microscopico può essere convenientemente descritto in termini di Termodinamica macroscopica.

Esempio 1: Consideriamo una molecola di azoto N_2 facente parte della massa d'aria di una stanza. La molecola urta in continuazione le altre molecole d'aria presenti nella stanza; di conseguenza, la sua energia cinetica cambia in continuazione. L'energia istantanea della molecola ha un valore ben definito, ma grandi sono le fluttuazioni rispetto al valore medio che si verificano ad ogni urto. Non ha alcun senso parlare di descrizione termodinamica di una molecola; non ha senso, ad esempio, parlare di temperatura di una singola molecola. Una molecola non è un sistema termodinamico.

Esempio 2: Consideriamo ora un blocchetto di rame immerso nell'aria della stessa stanza. Anche il blocchetto di rame scambierà continuamente energia con l'aria, a seguito degli urti delle molecole d'aria con le pareti del blocchetto. Tuttavia, a causa del grande numero di atomi di rame presenti nel blocchetto, le fluttuazioni dell'energia totale del blocchetto rispetto al suo valore medio sono estremamente piccole, al punto da essere trascurabili. Si può quindi fare una descrizione termodinamica del blocchetto, cui si può attribuire un valore definito di energia interna e di temperatura. Il blocchetto di rame è un sistema termodinamico.

La descrizione termodinamica è tanto più significativa quanto più grande è il numero di atomi che costituiscono il sistema. Non esiste un confine netto tra sistemi termodinamici e sistemi non descrivibili termodinamicamente. La Termodinamica statistica consente di studiare quantitativamente l'entità delle fluttuazioni in funzione del numero di atomi. Possiamo comunque sicuramente considerare come sistemi termodinamici i sistemi costituiti da un numero di atomi dell'ordine del numero di Avogadro, cioè dell'ordine di 10^{23} .

Classificazioni dei sistemi termodinamici

Un sistema termodinamico può interagire con altri sistemi (globalmente individuati come *ambiente*) scambiando materia ed energia.

In relazione a queste proprietà, i sistemi termodinamici vengono classificati in tre grandi categorie:

- a) I sistemi *isolati* non scambiano né energia né materia con l'ambiente circostante.
Un gas racchiuso in un recipiente impermeabile, a pareti rigide e termicamente isolanti (ad esempio un vaso Dewar) è una buona approssimazione di sistema isolato.
- b) I sistemi *chiusi* non possono scambiare materia con l'ambiente circostante.
Un gas racchiuso in un cilindro metallico impermeabile dotato di un pistone scorrevole è un esempio di sistema chiuso ma non isolato.
- c) I sistemi *aperti* possono scambiare sia energia che materia con l'ambiente circostante.
Un reattore chimico a flusso o una cellula biologica sono esempi di sistemi aperti.

Un'ulteriore distinzione riguarda l'omogeneità dei sistemi. Un sistema a uno o più componenti può essere

- a) *omogeneo*, se costituito da una sola fase (ad esempio l'aria contenuta in una stanza oppure un blocchetto di rame),
- b) *disomogeneo*, se costituito da più fasi (ad esempio un liquido in presenza del suo vapore oppure un blocchetto di ghiaccio in equilibrio con acqua a zero gradi Celsius).

1.2 Stato termodinamico e coordinate termodinamiche

Un primo passo per comprendere le peculiarità della Termodinamica consiste nello studiare la differenza tra stato meccanico e stato termodinamico e tra coordinate puramente meccaniche e coordinate termodinamiche. Ci limiteremo qui a considerare la meccanica classica; le differenze tra meccanica classica e meccanica quantistica sono irrilevanti per la presente discussione.

Come abbiamo già osservato, ci interessa focalizzare l'attenzione su sistemi costituiti da un elevato numero di atomi (dell'ordine del numero di Avogadro).

1.2.1 Descrizione meccanica e sua insufficienza

In meccanica classica lo stato dinamico macroscopico di un sistema costituito da molti atomi è descritto in termini di un numero limitato di parametri (coordinate meccaniche macroscopiche).

Esempio 1a: Lo stato dinamico di un corpo rigido è individuato dalla posizione del centro di massa $\vec{r}_{\text{cm}}$, dai tre angoli di Eulero α, β, γ che individuano l'orientazione del corpo nello spazio, dalla velocità del centro di massa $\vec{v}_{\text{cm}}$ nonché dal vettore velocità angolare passante per il centro di massa $\vec{\omega}$; in totale 12 grandezze scalari. Il volume V di un corpo rigido è costante.

Esempio 2a: Consideriamo un gas omogeneo contenuto in un recipiente metallico rigido. Lo stato dinamico macroscopico è individuato da posizione e velocità del centro di massa, dall'orientazione nello spazio del recipiente nonché da un eventuale vettore velocità angolare. Il volume V del gas è costante.

Si constata sperimentalmente che la descrizione macroscopica puramente meccanica non è sempre sufficiente a descrivere la realtà. Esistono fenomeni che non possono essere interpretati utilizzando solamente le coordinate che individuano lo stato dinamico del sistema.

Esempio 1b: Consideriamo un corpo solido, ad esempio un blocchetto metallico. In alcuni casi il solido può essere considerato un corpo rigido, come nell'esempio 1a, e il suo stato dinamico può venire descritto mediante le 12 grandezze scalari là considerate. In altre situazioni, tuttavia, possiamo verificare che il solido non si comporta come un corpo rigido, e subisce modificazioni che non sono descrivibili dalle sole coordinate di stato dinamico. Ad esempio, il volume V può variare se il corpo solido è posto a contatto con una sorgente di calore, oppure se viene variata la pressione idrostatica p dell'aria circostante. Si osserva anche che la relazione tra pressione p e volume V può cambiare se il corpo rigido è posto a contatto con fonti di calore differenti.

Esempio 2b: Consideriamo ancora, come nell'esempio 2a, un gas contenuto in un recipiente metallico rigido (V costante), e sfregiamo a lungo le pareti esterne del recipiente. Nonostante posizione e velocità del centro di massa non siano cambiate e non si verifichi rotazione macroscopica rispetto al centro di massa, lo stato del sistema in qualche modo cambia. Questo cambiamento sfugge ad una descrizione in termini di coordinate dinamiche macroscopiche, ma può essere descritto se si tiene conto delle variazioni di pressione p del gas. Se ora consideriamo un recipiente costituito da un cilindro con pistone scorrevole, quindi con volume variabile, possiamo osservare che lo sfregamento può produrre variazioni sia nel volume V che nella pressione p .

Le proprietà che abbiamo descritto negli esempi 1b e 2b si possono collegare alla struttura microscopica atomica dei sistemi. In linea di principio si potrebbe quindi pensare di utilizzare una descrizione di tipo puramente meccanico, basata sullo stato dinamico di ogni singolo costituente microscopico. Una tale descrizione, visto l'alto numero di costituenti microscopici (dell'ordine di $\sim 10^{23}$) è però di fatto impossibile, e sarebbe comunque priva di utilità pratica.

Esempio: In un centimetro cubo di aria a $T=300$ K, $p=1$ bar ci sono $\sim 2.7 \times 10^{19}$ molecole, con velocità media $\langle v \rangle \simeq 500$ m s $^{-1}$ e cammino libero medio $\lambda \simeq 10^{-7}$ m; ogni molecola subisce circa 5×10^9 collisioni al secondo.

1.2.2 Descrizione termodinamica

La Termodinamica si occupa specificamente dei fenomeni che dipendono dall'elevato numero di costituenti elementari di un sistema e non sono descrivibili in termini di coordinate meccaniche macroscopiche.

Il moto del centro di massa del sistema non ha rilevanza per la descrizione termodinamica. Per studiare il comportamento termodinamico di un sistema, ci si pone sempre nel sistema di riferimento solidale con il centro di massa. Anche il moto dell'intero sistema rispetto al centro di massa, come la rotazione rigida, non ha rilevanza termodinamica.

Lo stato termodinamico di un sistema è individuato dal valore di un numero limitato di grandezze, dette coordinate termodinamiche. I sistemi più semplici possono venire descritti per mezzo di due coordinate termodinamiche indipendenti; ad esempio, lo stato termodinamico di una sostanza

semplice, come quelle considerate negli esempi 1b e 2b, può essere individuato dai valori di pressione p e volume V .

La scelta delle coordinate termodinamiche che descrivono lo stato di un sistema non è univoca; scelte diverse possono meglio adattarsi a problemi diversi per lo stesso sistema. Scelte diverse possono anche dar luogo ad impostazioni diverse della termodinamica (§1.5).

È utile classificare le coordinate termodinamiche in due famiglie:

1. *coordinate estensive*, il cui valore dipende dalle dimensioni del sistema (un esempio tipico è il volume); più precisamente, il valore delle coordinate estensive è proporzionale alla massa del sistema;
2. *coordinate intensive*, il cui valore non dipende dalle dimensioni del sistema (un esempio tipico è la pressione).

Se un sistema viene diviso in due parti uguali, i valori delle coordinate estensive di ciascuna parte valgono la metà rispetto al sistema intero, mentre i valori delle coordinate intensive delle due parti sono uguali ai valori del sistema intero.

Le coordinate estensive ed intensive possono venire raggruppate a coppie di *coordinate coniugate*.

Esempio: Per un gas, sono coniugati il volume V e la pressione p ; per una molla elastica sono coniugate la lunghezza ℓ e la tensione τ ; per un magnete sono coniugati la magnetizzazione M e il campo magnetico $\mathcal{H}$.

Nota: Un insieme di sole coordinate *intensive* non è sufficiente per descrivere lo stato termodinamico di un sistema, in quanto non contiene l'informazione circa le dimensioni del sistema.

1.2.3 Connessione micro-macro

Le coordinate termodinamiche di un sistema dipendono dalla struttura microscopica a livello atomico e subatomico. A causa dell'elevato numero di atomi non è però possibile stabilire un collegamento quantitativo basato sulla conoscenza dello stato dinamico di ogni atomo e sulle forze di interazione tra atomi.

Tuttavia, è proprio grazie all'elevato numero di componenti microscopici ($\simeq 10^{23}$) che è possibile ottenere un collegamento quantitativamente significativo tra la struttura atomica della materia e la descrizione termodinamica macroscopica, utilizzando un approccio di tipo statistico. Il comportamento microscopico viene cioè considerato come se fosse completamente casuale, anche se soggetto ad alcuni vincoli, quali ad esempio la conservazione dell'energia o del numero di particelle. Dato l'elevato numero di componenti elementari coinvolti, il valor medio di alcune grandezze è particolarmente stabile, e può essere collegato alle coordinate termodinamiche macroscopiche.

Il *modello cinetico dei gas ideali* consente di esprimere la pressione e la temperatura di un gas in funzione dell'energia cinetica media di traslazione delle molecole.

La *Termodinamica statistica*, che verrà presa in considerazione nella Parte III, rappresenta un approccio più generale, che per qualsiasi sistema consente di collegare le coordinate macroscopiche alla distribuzione in energia dei costituenti elementari del sistema.

Quanto più grande è il sistema, tanto più precisa è la sua descrizione e tanto meno significativi sono i dettagli trascurati limitando il numero delle coordinate (*limite termodinamico*).

Nota 1: Il modello cinetico dei gas ideali è caratterizzato dalla proporzionalità tra temperatura ed energia cinetica media, il che rende le due grandezze equivalenti. L'equivalenza non può però essere estesa a sistemi diversi dal gas ideale.

Nota 2: Il termine “microscopico” viene qui usato convenzionalmente per indicare oggetti e fenomeni a scala atomica o molecolare. In altri contesti, “microscopico” si riferisce ad oggetti delle dimensioni del micro-metro, così come “nanoscopico” si riferisce ad oggetti delle dimensioni del nano-metro.

1.2.4 Energia

Le leggi della Fisica si assumono invarianti rispetto al tempo, cioè non variano al passare del tempo. Come conseguenza di questa simmetria rispetto alle traslazioni temporali, si può dimostrare che

le quattro forze di interazione fondamentale (gravitazionale, elettromagnetica, nucleare forte e nucleare debole) sono conservative.

Pertanto, in una descrizione *meccanica microscopica* le interazioni tra gli atomi di un sistema sono dovute a forze di tipo conservativo (generalmente è sufficiente considerare le forze elettromagnetiche). Per una trasformazione di un dato sistema da uno stato iniziale ad uno stato finale vale pertanto la legge di conservazione dell'energia:

- a) se il sistema è isolato: $\Delta E_k + \Delta E_p = 0$
- b) se il sistema non è isolato: $\Delta E_k + \Delta E_p = W$

dove il simbolo Δ indica la variazione, E_k è la somma delle energie cinetiche dei componenti microscopici del sistema, E_p è l'energia potenziale totale relativa a tutte le interazioni tra i componenti del sistema, W è il lavoro totale fatto sui componenti del sistema dall'ambiente circostante.

Va comunque notato che è generalmente molto difficile, se non impossibile, riuscire a tenere conto rigorosamente di tutte le forme di energia in gioco.

Passiamo ora a considerare la descrizione *meccanica macroscopica* di un sistema costituito da un grande numero di atomi. Le energie, cinetica e potenziale, sono ora espresse in funzione delle coordinate macroscopiche del sistema (posizione e velocità del centro di massa, etc). Se il sistema modifica il suo stato, nel bilancio energetico è necessario tener conto della presenza, inevitabile a livello macroscopico, di forze d'attrito, cioè di forze non conservative. La legge di conservazione dell'energia meccanica va pertanto considerata come una legge limite, perfettamente valida solo in assenza di attriti, per cui a rigore si ha sempre:

- a) se il sistema è isolato: $\Delta E_k + \Delta E_p \neq 0$
- b) se il sistema non è isolato: $\Delta E_k + \Delta E_p \neq W$

Esempio: Si consideri una molla contenuta in un recipiente perfettamente isolato ed inizialmente allungata oltre la sua lunghezza di equilibrio. Lasciata libera, la molla oscilla, ma progressivamente l'ampiezza delle oscillazioni si riduce fino ad annullarsi. Nonostante il sistema sia isolato, l'energia meccanica macroscopica non si conserva a causa della presenza di forze non conservative.

Nella descrizione *termodinamica macroscopica* i concetti di energia macroscopica di un sistema e di trasporto di energia vengono ampliati rispetto alla concezione puramente meccanica, in modo da poter postulare la *conservazione dell'energia* nei sistemi isolati per qualsiasi tipo di trasformazione, indipendentemente dalla presenza di forze non conservative. Approfondiremo l'argomento quando tratteremo il Primo Principio, al Capitolo 3.

La conservazione dell'energia postulata in Termodinamica è comunque collegata al fatto che a livello microscopico tutte le forze di interazione fondamentale sono conservative.

1.3 Equilibrio

1.3.1 Equilibrio meccanico

Per un sistema meccanico conservativo, le condizioni di *equilibrio meccanico* e della *stabilità dell'equilibrio* sono legate in generale alla forma della ipersuperficie $E_p(q_i)$ che rappresenta l'energia potenziale in funzione delle coordinate generalizzate q_i . Per semplicità, facciamo riferimento ad un sistema dipendente da una sola coordinata x ; si pensi ad esempio alla rotaia di un impianto di montagne russe, dove x è la distanza misurata lungo la proiezione della rotaia sul piano orizzontale, $h(x)$ è l'altezza della rotaia rispetto al piano orizzontale e $E_p(x) = mgh(x)$.

Si ha *equilibrio meccanico* nelle posizioni x dove si annulla la derivata dE_p/dx , per cui si annulla la forza. Se il corpo è anche in quiete, l'equilibrio è detto *statico*.

L'equilibrio è *stabile* nei punti di minimo, totale o locale, della funzione $E_p(x)$: uno spostamento dalla posizione di equilibrio stabile provoca lo sviluppo di una forza che tende a riportare il sistema all'equilibrio. Per i punti di minimo locale, si parla talora di equilibrio *metastabile*.

L'equilibrio è invece *instabile* nei punti di massimo o di flesso della funzione $E_p(x)$: uno spostamento dalla posizione di equilibrio instabile provoca lo sviluppo di una forza che allontana ulteriormente il sistema dall'equilibrio.

Se un sistema è *fuori equilibrio*, le equazioni del moto (Secondo Principio della dinamica nella Meccanica classica) consentono comunque di descrivere il sistema dal punto di vista meccanico: esse costituiscono un *criterio deterministico di evoluzione*.

Ci sono molte evidenze sperimentali del fatto che, pur rimanendo in equilibrio meccanico, un sistema può subire trasformazioni di stato legate a variazioni delle sue coordinate termodinamiche. Vediamo alcuni esempi.

Esempio 1: Un cilindro è diviso in due parti da un pistone scorrevole. Inizialmente il pistone è bloccato e le due parti contengono gas a pressioni diverse. Quando il pistone viene sbloccato, il sistema subisce una trasformazione verso uno stato finale in cui le pressioni sono uguali. Lo stato di equilibrio meccanico macroscopico non viene alterato.

Esempio 2: Un blocchetto di metallo posto su una piastra riscaldante mantiene l'equilibrio meccanico rispetto alle forze esterne, ma subisce comunque una trasformazione di stato dovuta al flusso di calore.

Esempio 3: Un volume d'acqua in cui viene versata una goccia d'inchiostro mantiene l'equilibrio meccanico, ma subisce una trasformazione di stato consistente nella diffusione dell'inchiostro (trasporto microscopico di materia).

Esempio 4: Un sistema in cui avviene una reazione chimica può essere in equilibrio meccanico, e tuttavia la reazione chimica ne modifica lo stato.

1.3.2 Equilibrio termodinamico

Per *equilibrio termodinamico* si intende la contemporanea realizzazione di tre forme di equilibrio:

1. *Equilibrio meccanico*, cioè equilibrio rispetto alle forze in grado di modificare le coordinate termodinamiche.

Si noti la differenza tra l'equilibrio meccanico così definito in relazione alle coordinate termodinamiche e l'equilibrio meccanico considerato sopra in relazione alla funzione $E_p(q_i)$. Si veda in proposito la Nota qui sotto.

Due sistemi termodinamici a contatto mediante una parete mobile sono in equilibrio meccanico se caratterizzati dallo stesso valore di pressione p .

2. *Equilibrio termico*, cioè equilibrio rispetto agli scambi di calore; il concetto di equilibrio termico verrà meglio specificato al Capitolo 2, in connessione con l'enunciato del Principio Zero della Termodinamica e con la definizione di temperatura.

Come vedremo, due sistemi a contatto mediante una parete non isolante sono in equilibrio termico se sono caratterizzati dalla stessa temperatura.

3. *Equilibrio chimico*, cioè equilibrio rispetto alle reazioni chimiche ed al trasporto microscopico di materia.

Introdurremo nella Parte II una nuova grandezza, il potenziale chimico μ , che svolge nei confronti dell'equilibrio chimico lo stesso ruolo svolto dalla pressione e dalla temperatura nei confronti, rispettivamente, dell'equilibrio meccanico e dell'equilibrio termico.

Due sistemi a contatto mediante una parete permeabile allo scambio di materia sono in equilibrio chimico se sono caratterizzati dallo stesso potenziale chimico.

Affinché un sistema sia in equilibrio termodinamico, devono essere verificate tutte tre le forme di equilibrio (meccanico, termico, chimico) sia tra il sistema e l'ambiente circostante che tra le diverse parti del sistema.

Nota: Si faccia attenzione al significato di equilibrio meccanico in termodinamica. Una bombola di gas in caduta libera non è in equilibrio da un punto di vista puramente meccanico, mentre

lo è dal punto di vista termodinamico, in quanto il movimento del centro di massa non è termodinamicamente rilevante. Se invece il gas è contenuto in un cilindro diviso in due parti da un pistone, e la pressione è diversa ai due lati del pistone, allora il sistema non è in equilibrio meccanico dal punto di vista termodinamico; lo squilibrio di pressione provocherà uno spostamento del pistone, con conseguente variazione dei volumi (coordinate termodinamiche) delle due parti del cilindro.

Si noti che, anche in assenza di sollecitazioni esterne, un sistema in equilibrio termodinamico è continuamente soggetto a fluttuazioni locali di pressione, temperatura, concentrazione dei diversi componenti. Tali fluttuazioni, che rappresentano rotture spontanee locali dell'equilibrio, vengono riassorbite spontaneamente da un sistema in equilibrio termodinamico. L'equilibrio termodinamico è necessariamente *equilibrio stabile*. Un sistema termodinamico non può esistere in condizioni di equilibrio instabile. Nella Parte II, al § 9.6 studieremo più in dettaglio le condizioni di stabilità dell'equilibrio termodinamico.

La Termodinamica classica descrive solo sistemi in condizioni di equilibrio termodinamico; fuori equilibrio non sono generalmente definite tutte le coordinate termodinamiche, e non è quindi possibile descrivere lo stato del sistema.

Un problema non banale è la definizione operativa di equilibrio termodinamico: come si fa, dal punto di vista sperimentale, a determinare se un sistema è oppure no in equilibrio termodinamico? Nel seguito torneremo più volte su questo problema.

1.4 Trasformazioni

Se vengono modificate le condizioni rispetto alle quali un sistema si trova in equilibrio termodinamico, il sistema subisce una trasformazione, al termine della quale si troverà in un nuovo stato di equilibrio, con nuovi valori delle coordinate termodinamiche.

Indichiamo con i ed f gli stati di equilibrio iniziale e finale della trasformazione. Gli stati intermedi di una trasformazione $i \rightarrow f$ sono stati di non equilibrio e quindi, in linea di principio, non suscettibili di descrizione termodinamica.

Esempio: Un blocchetto di rame, inizialmente in equilibrio alla temperatura ambiente, viene immerso in acqua bollente. Il blocchetto esce dallo stato iniziale i di equilibrio e subisce una trasformazione che lo porta progressivamente a termalizzare con l'acqua, fino ad assestarsi in un nuovo stato f di equilibrio.

1.4.1 Trasformazioni quasi-statiche

È possibile descrivere, seppure in modo approssimato, anche una trasformazione termodinamica se gli stati intermedi differiscono molto poco (idealmente in modo infinitesimo) da stati di equilibrio termodinamico. In tal caso la trasformazione è detta *quasi-statica*. Una trasformazione quasi-statica può quindi essere considerata come una successione di stati di equilibrio e venire rappresentata graficamente in un diagramma di stato.

Affinché una trasformazione possa essere considerata quasi statica, è necessario che il sistema sia sottoposto progressivamente a squilibri infinitesimi di pressione, temperatura, potenziale chimico, o eventuali altre coordinate termodinamiche.

Esempio: Riprendiamo l'esempio precedente del blocchetto di rame. Per approssimare una trasformazione $i \rightarrow f$ quasi-statica, si dovrebbe porre il blocchetto progressivamente a contatto con sistemi diversi a temperatura via via crescente.

1.4.2 Sistema e ambiente

Quando un dato sistema s subisce una trasformazione da uno stato iniziale i_s ad uno stato finale f_s , generalmente anche il suo ambiente a (cioè l'insieme di tutti gli altri sistemi con cui può interagire) subisce una trasformazione da uno stato iniziale i_a ad uno stato finale f_a . In taluni casi può

avvenire che $f_a = i_a$, cioè che l'ambiente non subisca modifiche a seguito della trasformazione del sistema.

1.4.3 Reversibilità e irreversibilità

Il concetto di reversibilità di una trasformazione gioca un ruolo fondamentale in Termodinamica. Si deve innanzitutto osservare che il significato di reversibilità termodinamica non va confuso con il significato del linguaggio comune; in Termodinamica reversibilità e irreversibilità sono definite in modo esplicito e rigoroso.

Anche restringendo l'attenzione al campo puramente scientifico, è bene notare che il termine “reversibilità” viene utilizzato con significati diversi in contesti diversi. Possiamo individuare almeno tre diverse accezioni del termine “reversibilità”.

- 1) Una prima accezione di reversibilità riguarda sistemi in equilibrio termodinamico (meccanico, termico e chimico), per i quali una variazione opportuna delle condizioni esterne può modificare lo stato del sistema in un verso oppure nel verso opposto.
Ad esempio, si dice reversibile una reazione chimica $A + B \rightleftharpoons C + D$ in cui si realizza l'equilibrio tra reagenti A, B e prodotti di reazione C, D . L'equilibrio può essere spostato verso sinistra o verso destra modificando opportunamente uno dei parametri che ne definiscono le condizioni di equilibrio, per esempio la temperatura.
Questo tipo di reversibilità è diverso dalla reversibilità termodinamica che vogliamo qui definire.
- 2) Una seconda accezione di reversibilità riguarda la dipendenza dal tempo delle leggi che descrivono l'andamento dei processi fisici. Un processo è detto reversibile se la legge che lo governa è invariante rispetto all'inversione del segno del tempo, cioè alla sostituzione di t con $-t$. I processi di interazione fondamentale (gravitazionale, elettromagnetica, nucleare forte e nucleare debole) sono reversibili in questo senso (con l'eccezione di alcuni processi di interazione nucleare debole).
Sono quindi reversibili i processi che si verificano a livello atomico in qualsiasi sistema termodinamico. Si usa spesso, a questo proposito, la locuzione “reversibilità microscopica”. Anche la meccanica dei corpi celesti è, con ottima approssimazione, reversibile.
- 3) La reversibilità di una trasformazione termodinamica (l'accezione che qui ci interessa) è definita nel modo seguente. La trasformazione di un sistema s da uno stato iniziale i_s ad uno stato finale f_s è detta reversibile se è possibile riportare il sistema allo stato iniziale i_s ripristinando contemporaneamente lo stato iniziale i_a dell'ambiente.

Come vedremo al Cap. 4, il Secondo Principio della Termodinamica sancisce l'irreversibilità di due ben definiti processi, e, come conseguenza dimostrabile, l'irreversibilità di tutti i fenomeni spontanei macroscopici.

Nei sistemi macroscopici anche la reversibilità puramente meccanica non è verificata, a causa delle inevitabili forze d'attrito, che dipendono dalla velocità e non sono quindi invarianti rispetto all'inversione del tempo. In termini generali, tutte le trasformazioni reali di sistemi macroscopici (soggetti a forze d'attrito, conduzione di calore, fenomeni di diffusione, etc.) sono irreversibili dal punto di vista termodinamico.

Consideriamo ad esempio una palla lasciata cadere e rimbalzare sul pavimento. Se ad un certo istante la velocità della palla viene cambiata di verso, la palla non ripercorre gli stati dinamici precedenti.

La connessione tra reversibilità microscopica e irreversibilità macroscopica rappresenta a tutt'oggi un problema di rilevante importanza scientifica ed epistemologica.

Nonostante non sia possibile eliminare completamente l'irreversibilità dei processi macroscopici reali, la termodinamica dell'equilibrio fa comunque largo uso delle *trasformazioni reversibili*, intese come trasformazioni limite. Affinché una trasformazione sia reversibile, è necessario che contemporaneamente

- sia quasi-statica,

- non sia accompagnata da effetti dissipativi (attriti).

1.4.4 Criteri di evoluzione

Come vedremo al Cap. 4, il Secondo Principio della Termodinamica consente di stabilire dei *criteri di evoluzione* dei fenomeni naturali di validità generale. Per un sistema isolato, ad esempio, il criterio di evoluzione è legato alla variazione di una funzione di stato, l'entropia S : un sistema isolato, inizialmente in equilibrio in uno stato i_s , può evolvere spontaneamente ad uno stato finale f_s di equilibrio solo se l'entropia dello stato finale f_s non è inferiore all'entropia dello stato iniziale i_s . Per sistemi non isolati si sono sviluppati criteri di evoluzione equivalenti, che verranno trattati in dettaglio nella Parte II.

Tali criteri di evoluzione consentono quindi solo di stabilire se un sistema può passare spontaneamente da uno stato di equilibrio iniziale i_s ad uno stato di equilibrio finale f_s . Al contrario della Meccanica, la Termodinamica dell'equilibrio non è in grado di seguire passo-passo l'evoluzione del sistema attraverso gli stati intermedi di non equilibrio.

È comunque il caso di ricordare fin d'ora che esiste anche una *Termodinamica dei processi irreversibili*, in grado di descrivere con particolari tecniche anche l'evoluzione dei sistemi purché non si discostino troppo dall'equilibrio. Un'introduzione alla Termodinamica dei processi irreversibili verrà fatta nella Parte VI.

1.5 Classificazioni della termodinamica

A conclusione di questo capitolo introduttivo, è utile una classificazione schematica dei diversi tipi di fenomeni studiati dalla Termodinamica e dei diversi approcci che sono stati finora sviluppati.

Termodinamica dell'equilibrio

La Termodinamica ha raggiunto un elevato grado di approfondimento nella descrizione dei sistemi all'equilibrio. Esistono due diversi approcci alla Termodinamica dell'equilibrio:

- a) Termodinamica macroscopica (talora anche chiamata Termodinamica classica), che a sua volta può essere affrontata da diversi punti di vista:
 - approccio empirico, basato sui principi classici della Termodinamica e sull'uso delle trasformazioni cicliche (che viene affrontato in questa Parte I)
 - approccio assiomatico, basato sul principio variazionale di massima entropia (che verrà affrontato nella Parte II)
- b) Termodinamica statistica (di cui sarà data un'introduzione nella Parte III)

Termodinamica del non equilibrio

Anche per i sistemi fuori equilibrio è possibile una descrizione termodinamica, seppure meno raffinata e potente della termodinamica dell'equilibrio. Anche in questo caso si possono usare due approcci:

- a) descrizione macroscopica: Termodinamica dei processi irreversibili stazionari, vicino all'equilibrio oppure lontano dall'equilibrio (di cui sarà data un'introduzione elementare nella Parte VI);
- b) descrizione microscopica basata sulla Cinetica Fisica (non considerata in questo libro).

Capitolo 2

Principio zero: temperatura

La temperatura è una delle grandezze che caratterizzano il comportamento termodinamico di un sistema macroscopico. Il concetto intuitivo di temperatura è presente nell'antica Grecia e nell'antica Roma, legato alla descrizione fisiologica del corpo umano ad opera dei medici Ippocrate e Galeno. La temperatura cessa di essere una proprietà valutata soggettivamente ed acquista le caratteristiche di una grandezza fisica misurabile oggettivamente agli inizi del 1600, con la costruzione del primo termometro ad opera di Galileo Galilei.

La definizione di temperatura è oggi basata sulle proprietà dell'equilibrio termico tra sistemi, che sono state proposte come assioma da parte del fisico inglese R. H. Fowler intorno al 1930. Poiché in quell'epoca il Primo e il Secondo Principio erano già ben consolidati, il nuovo assioma, che dal punto di vista logico li precede, è stato chiamato Principio Zero.

2.1 Equilibrio termico e sue proprietà

Come abbiamo già osservato, le coordinate termodinamiche descrivono lo stato di un sistema solo per quel che riguarda le sue proprietà di interesse termodinamico, cioè le proprietà legate alla presenza e al comportamento medio di un numero molto elevato di costituenti elementari. Nel seguito considereremo, per semplicità, un sistema descrivibile con due sole coordinate termodinamiche indipendenti, che indicheremo con X, Y (possono essere, ad esempio, pressione e volume p, V).

Abbiamo pure già osservato che l'equilibrio termodinamico è sintesi di equilibrio meccanico, chimico e termico. Ci occuperemo ora di dare una definizione rigorosa di *equilibrio termico*.

Consideriamo allo scopo due sistemi termodinamici A e B , descrivibili rispettivamente mediante le coordinate termodinamiche X_A, Y_A e X_B, Y_B . I due sistemi siano separati da una parete in equilibrio meccanico ed impermeabile al trasporto di materia (Fig. 2.1).

La parete sarà detta

- *adiabatica* se i valori delle coordinate X_A, Y_A del sistema A non sono in alcun modo influenzati dal variare delle coordinate X_B, Y_B del sistema B , e viceversa;
- *diatermica* se le variazioni delle coordinate di uno dei due sistemi possono influenzare le coordinate dell'altro sistema.

Due sistemi separati da una parete diatermica sono detti essere in *equilibrio termico* quando le loro coordinate termodinamiche non variano nel tempo.

Nota 1: Una parete perfettamente adiabatica è irrealizzabile nella pratica. Dal punto di vista operativo, la distinzione tra una parete adiabatica e una parete diatermica è basata sul rapporto tra il tempo tipico di variazione delle coordinate dei sistemi separati dalla parete (tempo di rilassamento τ) e il tempo di osservazione t_{os} . Una parete reale si considera con buona approssimazione adiabatica se il tempo di rilassamento è molto grande rispetto al tempo di osservazione, $\tau \gg t_{os}$.

Nota 2: Il processo che porta due sistemi all'equilibrio termico è di tipo asintotico e richiede, a rigore, un tempo infinito. Tuttavia, se il tempo di rilassamento è breve rispetto ai tempi tipici

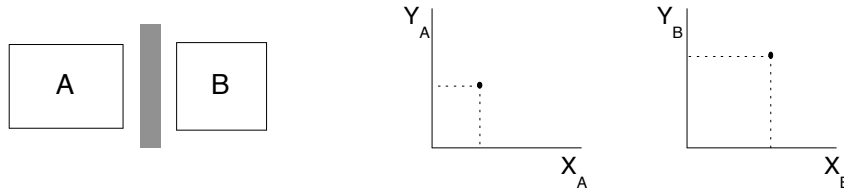


Figura 2.1: A sinistra: due sistemi separati da una parete fissa e impermeabile al trasporto di materia. A destra: lo stato di ogni sistema è rappresentato da un punto nel piano XY .

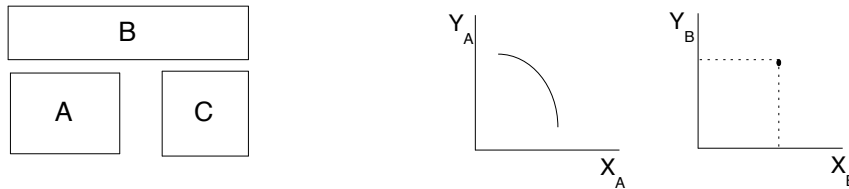


Figura 2.2: A sinistra: tre sistemi in equilibrio termico. A destra: esistono molti stati del sistema A (linea) in equilibrio termico con un dato stato del sistema B (punto).

di osservazione, la differenza tra stato attuale e stato termodinamico asintotico di equilibrio è generalmente trascurabile rispetto alle incertezze di misura, e si può parlare con ottima approssimazione di equilibrio termico.

Nota 3: Le considerazioni fatte sull'equilibrio termico tra due sistemi valgono anche se si considerano due o più parti di uno stesso sistema. Un singolo sistema è in equilibrio termico se sono in equilibrio termico tra di loro le diverse sue parti.

Nota 4: Esistono casi in cui il tempo di rilassamento è molto lungo rispetto al tempo di osservazione (ad esempio per sostanze allo stato vetroso); in tali casi un sistema può apparire in equilibrio termodinamico senza in realtà esserlo. Ritorneremo su tale argomento dopo avere introdotto il Terzo Principio della Termodinamica al Cap. 20.

Il **Principio Zero della Termodinamica** asserisce la transitività della relazione “essere in equilibrio termico”:

Dati tre sistemi A , B e C (Fig. 2.2, a sinistra), se A è in equilibrio termico con B , e B è in equilibrio termico con C , allora A è in equilibrio termico con C .

2.2 Definizione di Temperatura

Il Principio Zero sancisce che la relazione “essere in equilibrio termico” è una relazione di equivalenza, che gode delle proprietà riflessiva, simmetrica e transitiva. Di conseguenza, l'insieme di tutti i possibili sistemi termodinamici che si trovino in equilibrio può essere ripartito in classi di equivalenza, cioè sottoinsiemi privi di intersezione: i sistemi appartenenti ad una stessa classe sono in equilibrio termico tra di loro; sistemi appartenenti a classi distinte non sono in equilibrio termico tra di loro.

Si può così introdurre una nuova grandezza, la *temperatura*, in grado di individuare in modo univoco le classi di sistemi termodinamici in equilibrio termico tra di loro. Ad ogni classe di sistemi in equilibrio termico si può associare una diversa temperatura.

Nota: La procedura seguita per definire la temperatura è formalmente simile alla procedura che si usa in geometria per definire la lunghezza: in quel caso si verifica che la relazione di congruenza

tra segmenti è una relazione di equivalenza, e si associa quindi ad ogni classe di segmenti una differente lunghezza.

Un sistema termodinamico A può assumere valori diversi delle coordinate X_A, Y_A pur mantenendo la stessa temperatura (cioè rimanendo in equilibrio termico con un altro sistema B che non varia le sue coordinate X_B, Y_B). I corrispondenti valori delle coordinate X_A, Y_A stanno su una curva, detta *isoterma* (Fig. 2.2, a destra).

È bene ribadire che la temperatura caratterizza l'equilibrio termico dei sistemi termodinamici. Come osservato già nel § 1.1, non ha senso parlare di temperatura per sistemi non termodinamici, costituiti ad esempio da un numero relativamente limitato di atomi. Inoltre, se un sistema non è in equilibrio termico (e quindi non è in equilibrio termodinamico), non è definita la sua temperatura. Restano da chiarire le modalità operative per misurare la temperatura.

2.3 Temperatura empirica

Una definizione *operativa* di temperatura richiede che si stabilisca un modo empirico per misurarla, ossia per associare in modo univoco ad ogni classe di sistemi in equilibrio termico tra loro un valore di temperatura.

Come per la lunghezza (o per la massa o per l'intervallo di tempo), anche per la temperatura è possibile stabilire un criterio comparativo, che consenta di decidere se un sistema A ha temperatura minore, uguale o maggiore di un sistema B . Operativamente, si possono mettere i due sistemi A e B successivamente a contatto con lo stesso termoscopio, ad esempio un bulbo di vetro riempito di un fluido e connesso ad un tubo di vetro sottile: il sistema A avrà temperatura maggiore, uguale o minore di B a seconda che l'altezza del fluido nel tubo sottile sarà maggiore, uguale o minore. Ricordando che per definizione una grandezza fisica è una proprietà per la quale può essere definito un criterio comparativo, possiamo concludere che la temperatura è una *grandezza fisica*.

Al contrario della lunghezza (o della massa o dell'intervallo di tempo), la temperatura non è però una grandezza fisica additiva. Non è cioè possibile definire un'operazione di addizione per la temperatura, e non è quindi possibile definire una metodologia di misurazione diretta basata sul confronto con un campione di unità di misura.

La temperatura può quindi essere misurata solo in modo *indiretto*. Esistono molti diversi metodi indiretti per misurare la temperatura, che si basano sulla misura di una *proprietà termometrica* di una data *sostanza termometrica*. La scelta di un particolare metodo di misura della temperatura equivale alla scelta di un *termometro*.

Esempio 1: In un termometro a resistenza elettrica, la sostanza termometrica è un metallo, la proprietà termometrica è la resistività elettrica.

Esempio 2: In un termometro a mercurio la sostanza è il mercurio, la proprietà termometrica è l'altezza della colonna di mercurio nel capillare di vetro.

Una *scala di temperature* viene generalmente stabilita assegnando valori arbitrari di temperatura a particolari fenomeni riproducibili, detti “punti fissi”; ad esempio, la scala Celsius attribuisce i valori 0°C e 100°C rispettivamente al punto di fusione e al punto di ebollizione dell'acqua alla pressione atmosferica; altri esempi sono elencati nella tabella A.3 dell'Appendice A.

Anche una volta scelta una determinata scala, termometri basati su proprietà e sostanze termometriche diverse possono fornire valori di temperatura diversi al di fuori dei punti fissi. Le letture di termometri diversi devono quindi venire rese compatibili mediante opportune operazioni di taratura reciproca.

Nel prossimo § 2.4 introdurremo una scala di riferimento particolarmente importante in campo scientifico, la scala del cosiddetto termometro a gas ideale.

Vedremo poi, al Capitolo 4, che il Secondo Principio della Termodinamica consente di introdurre una temperatura assoluta, indipendente dalla sostanza termometrica, ma comunque coincidente con la temperatura del gas ideale.

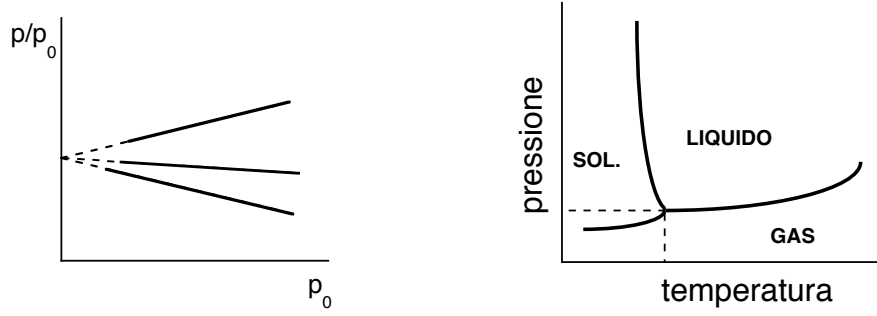


Figura 2.3: Termometro a gas. A sinistra: il rapporto p/p_0 di tre gas diversi tende allo stesso valore quando $p_0 \rightarrow 0$, cioè all'aumentare della rarefazione. A destra: diagramma di stato dell'acqua: il punto triplo ($T = 273.16\text{ K}$, $p = 611.73\text{ Pa}$) corrisponde alla coesistenza delle tre fasi, solida, liquida e gassosa.

2.4 Termometro a gas

Nei termometri a gas la proprietà termometrica è la pressione p misurata a volume costante. Gas diversi hanno comportamenti diversi; tuttavia si riscontra che le differenze di comportamento tra i diversi gas tendono a ridursi man mano che se ne aumenta la rarefazione (cioè se ne riduce la densità). Questo fatto sperimentale ha portato a introdurre il concetto astratto di *gas ideale*, inteso come situazione limite cui tendono tutti i gas sufficientemente rarefatti.

Per ottenere un valore di temperatura indipendente dalla natura del gas utilizzato, la pressione p di un dato gas viene misurata per valori decrescenti di densità (ovvero di pressione p_0 misurata ad una temperatura considerata fissa), e il valore p viene poi estrapolato a $p_0 \rightarrow 0$. L'estrapolazione per gas diversi converge verso lo stesso valore p/p_0 del gas ideale (Fig. 2.3 a sinistra).

La temperatura del termometro a gas è definita come

$$\theta = 273.16 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \frac{p}{p_0} \quad (2.1)$$

dove p_0 è, per convenzione, la pressione misurata quando il termometro è in equilibrio con l'acqua al suo punto triplo (Fig. 2.3, a destra). Si definisce punto triplo di una sostanza lo stato termodinamico in cui sono in equilibrio le tre fasi solida, liquida e gassosa (Capitolo 22). La scala di temperature del gas ideale si basa quindi su un solo punto fisso.

Nota 1: La scala del termometro a gas non copre tutto lo spettro di possibili isoterme. A temperature sufficientemente basse qualsiasi gas diviene liquido, a temperature sufficientemente alte qualsiasi gas si dissocia o si ionizza. In particolare, per il termometro a gas non ha senso parlare di temperatura zero, $\theta = 0$.

Nota 2: La temperatura θ del termometro a gas coincide, nell'intervallo di possibile sovrapposizione, con la temperatura assoluta T introdotta come conseguenza del Secondo Principio (Capitolo 4). Come vedremo, le relazioni fondamentali della termodinamica dell'equilibrio, ad es. $dU = TdS - pdV$, si basano sull'uso della temperatura assoluta.

L'unità di misura della temperatura assoluta, e quindi anche della temperatura del termometro a gas, è il kelvin (simbolo K).

Nota 3: Le temperature di fusione e di ebollizione dell'acqua a pressione ambiente misurate in kelvin sono rispettivamente 273.15 e 373.15 K. La scala Celsius, di uso corrente in Italia, corrisponde alla scala Kelvin a meno della costante 273.15: $\theta(^{\circ}\text{C}) = \theta(\text{K}) - 273.15$.

Nota 4: I termometri non a gas (termocoppie, termistori, termometri a resistenza, etc.) hanno scale non lineari rispetto alla scala assoluta, e devono pertanto essere tarati per confronto con il termometro a gas.

2.5 Equazione di stato termica

L'esperienza mostra che le coordinate termodinamiche necessarie per definire lo stato termodinamico di un sistema sono legate alla temperatura da una relazione funzionale.

Per una sostanza semplice, il cui stato termodinamico è individuato dalla coppia di valori di pressione e volume (p, V) , l'equazione di stato termica è una funzione del tipo

$$f(p, V, \theta) = 0. \quad (2.2)$$

Nel caso del gas ideale l'equazione di stato assume la forma

$$pV = nR\theta \quad \text{o più in generale} \quad pV = nRT, \quad (2.3)$$

dove n è il numero di moli, $R \simeq 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ è la costante universale dei gas, θ è la temperatura del gas ideale, definita dalla (2.1) e misurata in kelvin, T è la temperatura termodinamica assoluta, che verrà introdotta al Capitolo 4. Per altre sostanze semplici (gas reali, solidi, liquidi) l'equazione di stato assume forme diverse da caso a caso.

Se altre coordinate termodinamiche sono necessarie a descrivere lo stato del sistema (ad esempio per descrivere proprietà magnetiche, elettriche, etc.), l'equazione di stato dovrà includere anche quelle coordinate.

2.6 Interpretazione microscopica della temperatura

Nei paragrafi precedenti, la temperatura è stata definita in relazione alle proprietà di equilibrio dei sistemi termodinamici e sono stati forniti i criteri operativi per la sua misurazione. È un approccio puramente macroscopico, che verrà ulteriormente approfondito con l'introduzione della temperatura termodinamica assoluta al Capitolo 4 e sta a fondamento sia di questa Parte I che della successiva Parte II.

Fin dagli albori della teoria atomica si è però cercato di dare un'interpretazione microscopica della temperatura. Il primo risultato è stato ottenuto da J.K. Maxwell alla metà del XIX secolo, con il modello cinetico del gas ideale, che qui è riassunto in Appendice, nel Capitolo 32. In tale modello, la temperatura è proporzionale all'energia cinetica media del moto di traslazione del centro di massa delle molecole del gas; la temperatura viene pertanto interpretata come la grandezza macroscopica che misura il “moto di agitazione termica” microscopico.

Nell'ambito del suo modello, Maxwell derivò anche la distribuzione delle velocità e delle energie cinetiche dei gas ideali e trovò che al crescere della temperatura le distribuzioni diventano via via più larghe.

L'interpretazione della temperatura basata sul modello cinetico del gas ideale è intuitiva ma chiaramente limitata. Come si può estendere l'interpretazione in termini di moto di agitazione termica agli aggregati di atomi allo stato liquido o solido? E che significato si deve dare alla temperatura nel caso di sistemi in cui il moto di agitazione termica sia trascurabile ed altre forme di energia divengano significative, come ad esempio nei sistemi magnetici a basse temperature (considerati nel Capitolo 19)?

Una risposta esaustiva a queste domande è data dalla teoria statistica, sviluppata da L. Boltzmann e J.W. Gibbs alla fine del XIX secolo, che sarà considerata nella Parte III.

In un sistema termodinamico mantenuto a contatto con un serbatoio a temperatura fissa il valore dell'energia non è costante, ma fluttua intorno ad un valore medio (che corrisponde all'energia interna macroscopica) secondo una legge di distribuzione detta *canonica* (Capitoli 14 e 15). La temperatura misura la dispersione della distribuzione dell'energia del sistema, quanto maggiore è la temperatura tanto maggiore è la larghezza della distribuzione.

Il formalismo matematico della distribuzione canonica può essere applicato anche alla statistica delle particelle (Capitolo 16), ritrovando per altra via le distribuzioni di Maxwell delle velocità e delle energie del gas ideale (Fig. 16.3).

Capitolo 3

Il Primo Principio

Per molto tempo, fino alla prima metà del XIX secolo, i fenomeni termici furono interpretati considerando il calore come una sostanza indistruttibile. Anche la produzione di lavoro nelle macchine termiche veniva ricondotta al trasferimento di calore da un corpo caldo ad un corpo freddo, in analogia con la produzione di lavoro nelle macchine idrauliche, ottenuta mediante il trasferimento di una massa d'acqua da una quota più elevata ad una quota meno elevata.

La convertibilità di lavoro in calore e viceversa fu ipotizzata da Rumford alla fine del XVIII secolo. Nella prima metà del XIX secolo, le ricerche e le intuizioni del medico tedesco Mayer, i raffinati esperimenti dello scienziato inglese dilettante Joule e il lavoro sistematico di Helmholtz (anch'egli medico di formazione) portarono alla concezione del calore come forma di energia, alla pari del lavoro meccanico, e alla definizione dell'equivalente meccanico dell'unità di calore (la "caloria").

L'introduzione del concetto di energia interna, ad opera di Clausius a metà del XIX secolo, consentì di esprimere il Primo Principio della Termodinamica nella forma attuale.

Gli sviluppi paralleli della termodinamica e dell'elettromagnetismo nella prima metà del XIX secolo contribuirono in modo sostanziale allo sviluppo e all'affermazione del concetto di energia, già utilizzato in meccanica.

3.1 Energia interna, lavoro e calore

Per introdurre il Primo Principio della Termodinamica, non seguiremo il percorso storico, bensì l'approccio tipico delle trattazioni più recenti.

3.1.1 Lavoro adiabatico

Consideriamo un sistema racchiuso da pareti adiabatiche (definite al § 2.1). Lo stato del sistema sia individuato da un certo numero di coordinate termodinamiche (nel caso più semplice, dalla coppia pressione-volume pV).

Il Primo Principio stabilisce che:

Quando un sistema adiabatico subisce una trasformazione da uno stato iniziale di equilibrio i ad uno stato finale di equilibrio f , il lavoro W_{ad} fatto sul sistema dipende solo dagli stati iniziale i e finale f , e non dagli stati intermedi.

Esempio: Consideriamo, all'interno di un recipiente termicamente isolato, un sistema s costituito da un fluido, un agitatore meccanico ed un resistore elettrico (esperienze di Joule). La trasformazione del sistema da uno stato termodinamico iniziale i_s ad uno stato termodinamico finale f_s può essere ottenuta in modi diversi, ad esempio variando la velocità dell'agitatore o l'intensità della corrente elettrica. L'esperienza mostra che, nei limiti di precisione dell'esperi-

mento, il lavoro svolto sul sistema è sempre lo stesso, indipendentemente dalle modalità della trasformazione.

Nota: Non sempre è possibile eseguire la trasformazione da un dato stato i ad un dato stato f con solo scambio di lavoro tra sistema ed ambiente, cioè in modo adiabatico. Tuttavia, se tale trasformazione risulta impossibile, l'esperienza mostra che la trasformazione inversa dallo stato f allo stato i è possibile con solo scambio di lavoro.

È bene ricordare che la validità del Primo Principio dipende, più che dalla verifica sperimentale diretta (esperienze di Joule), dalla verifica delle sue numerose conseguenze.

3.1.2 Energia interna

Poiché il lavoro adiabatico non dipende dai dettagli della trasformazione che unisce i due stati di equilibrio i e f , è possibile definire una funzione di stato *energia interna* U tale che la sua variazione ΔU sia uguale al lavoro adiabatico

$$W_{\text{ad}} = U_f - U_i = \Delta U. \quad (3.1)$$

La (3.1) afferma quindi l'esistenza di una funzione di stato energia interna U e stabilisce il modo operativo per la sua misurazione (a meno ovviamente di una costante additiva arbitraria). La determinazione della dipendenza analitica di U dalle coordinate del sistema non può essere dedotta dai principi della Termodinamica: essa può essere ottenuta per via sperimentale o attraverso modelli teorici.

Nota 1: La (3.1) vale indipendentemente dalla reversibilità o irreversibilità del processo adiabatico che collega lo stato i allo stato f . L'espressione del lavoro in funzione delle coordinate termodinamiche del sistema può essere diversa, o addirittura impossibile, per processi diversi.

Nota 2: Dati due stati di equilibrio i e f di un sistema, non sempre sono possibili ambedue le trasformazioni adiabatiche $i \rightarrow f$ e $f \rightarrow i$. Sono comunque sempre possibili le trasformazioni adiabatiche in cui l'energia interna U aumenta.

Nota 3: Il termine “energia” deriva dal greco *enèrgheia* = forza, efficacia.

3.1.3 Calore

Consideriamo due stati di equilibrio i ed f di un sistema. Ai due stati è associata una differenza di energia interna $\Delta U = U_f - U_i$ misurabile mediante la (3.1) per mezzo di una trasformazione adiabatica.

Eliminiamo ora le pareti adiabatiche, e facciamo avvenire la trasformazione $i \rightarrow f$ senza che il sistema scambi lavoro con l'ambiente circostante ($W = 0$).

Il calore Q assorbito dal sistema è definito come l'energia assorbita a lavoro nullo, ed è uguale alla variazione di energia interna del sistema:

$$Q = \Delta U \quad (W = 0). \quad (3.2)$$

Nota 1: Anche la (3.2), come la (3.1), vale indipendentemente dalla reversibilità o irreversibilità del processo che collega lo stato i allo stato f .

Nota 2: La nozione di quantità di calore è storicamente antecedente l'enunciazione del Primo Principio. La definizione (3.2) si basa sui ben noti esperimenti di Joule sull'equivalenza calore-lavoro.

3.1.4 Equazioni di stato

Nel capitolo precedente, al § 2.5, abbiamo introdotto l'*equazione di stato termica*, che stabilisce una relazione tra le coordinate termodinamiche del sistema. Per un sistema semplice, l'equazione di stato termica assume la forma

$$f(p, V, \theta) = 0. \quad (3.3)$$

Possiamo ora introdurre una seconda equazione, la cosiddetta *equazione di stato calorica*, che consiste nell'espressione dell'energia interna in funzione delle coordinate termodinamiche indipendenti. Per un sistema semplice, l'equazione di stato calorica è

$$U = U(p, V, \theta). \quad (3.4)$$

La conoscenza di entrambe le equazioni di stato, termica e calorica, equivale alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche di un sistema.

Esempio: Per il gas ideale abbiamo già introdotto al § 2.5 l'equazione di stato termica $pV = nR\theta$, basata sull'osservazione sperimentale. Le proprietà di un gas ideale possono venire riprodotte dal modello cinetico, secondo il quale per densità sufficientemente basse si possono trascurare le forze d'interazione tra le molecole e quindi è nulla la corrispondente energia potenziale; per un gas monoatomico, in particolare, l'energia interna è la somma delle sole energie cinetiche di traslazione dei singoli atomi; si dimostra che l'energia interna è proporzionale alla temperatura, e l'equazione di stato calorica di un gas ideale monoatomico può essere scritta nelle due forme equivalenti

$$U = \frac{3}{2}nR\theta = \frac{3}{2}Nk_B\theta, \quad (3.5)$$

dove n è il numero di moli, $R \simeq 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ è la costante universale dei gas, N è il numero di atomi, $k_B \simeq 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann, θ è la temperatura misurata in kelvin.

Si noti la peculiarità del modello del gas ideale, per cui l'energia interna è di natura puramente cinetica, quindi definita senza costante additiva arbitraria.

3.2 Conservazione dell'energia

Per una trasformazione generica, reversibile o irreversibile, di un qualsiasi sistema termodinamico, il Primo Principio può essere enunciato nella forma

$$\boxed{\Delta U = W + Q} \quad (3.6)$$

che esprime il bilancio energetico del sistema: l'energia può essere scambiata sotto forma di calore o di lavoro, ma non può essere né creata né distrutta.

Nota: Qui e nel seguito si considereranno positive le quantità di energia (lavoro o calore) in ingresso al sistema, negative le quantità di energia in uscita. Tale scelta è essenzialmente giustificata da motivi di simmetria. Si faccia attenzione che in altri contesti vengono spesso adottate convenzioni differenti; ad esempio, nelle trattazioni elementari viene generalmente considerato positivo il lavoro uscente dal sistema, mentre in chimica è considerato positivo il calore di reazione prodotto da una reazione.

3.2.1 Sistemi isolati

Se il sistema è isolato, cioè non scambia né calore né lavoro con l'ambiente circostante, la (3.6) diviene

$$\boxed{\Delta U = 0} \quad (\text{sistema isolato}). \quad (3.7)$$

La (3.7) esprime il principio di *conservazione dell'energia* per i sistemi isolati.

Nota: In un sistema isolato l'energia interna totale si conserva indipendentemente dalla reversibilità della trasformazione (al contrario di quel che avviene per l'energia macroscopica puramente meccanica). Come vedremo nel Cap. 4, il Secondo Principio consente di definire un'ulteriore funzione di stato, l'entropia, che si conserva solo nelle trasformazioni reversibili dei sistemi isolati.

3.2.2 Forma differenziale

L'energia interna U è per definizione una funzione di stato, e può essere espressa come funzione delle coordinate termodinamiche del sistema, ad esempio $U(p, V)$, anche se come già osservato, l'equazione di stato calorica $U(p, V)$ non può essere dedotta dai principi della Termodinamica.

Poiché l'energia interna U è funzione delle coordinate termodinamiche del sistema, esiste il suo differenziale esatto dU .

Calore Q e lavoro W non sono invece funzioni dello stato del sistema, bensì forme di energia in transito tra un sistema e il suo ambiente, la cui entità dipende dal tipo di trasformazione tra i due stati iniziale e finale di equilibrio. Non esistono pertanto i differenziali esatti dQ e dW .

La forma differenziale della (3.6) è generalmente espressa come

$$\boxed{dU = dW + dQ} \quad (3.8)$$

dove il simbolo d sta ad indicare una quantità infinitesima che non corrisponde ad un differenziale esatto. Si osservi comunque che, anche se le quantità infinitesime dW e dQ non sono differenziali esatti, la loro somma dU è sempre un differenziale esatto.

Come la (3.6), anche la (3.8) vale per qualsiasi tipo di trasformazione, reversibile o irreversibile.

Nota: Come non ha senso usare la notazione differenziale dW e dQ per indicare quantità infinitesime di lavoro e calore, è del pari fuorviante l'uso, purtroppo non infrequente, della notazione ΔW e ΔQ per indicare quantità finite, visto che il simbolo Δ è convenzionalmente usato per indicare la variazione finita di una funzione.

3.2.3 Trasformazioni quasi-statiche e lavoro

Nelle *trasformazioni quasi-statiche* gli stati intermedi sono stati di quasi-equilibrio, per i quali è quindi possibile attribuire un valore a tutte le coordinate termodinamiche. In una trasformazione quasi-statica, pertanto, il *lavoro* può essere espresso in funzione delle coordinate termodinamiche del sistema; in termini generali,

$$dW = \sum_i Y_i dX_i, \quad (\text{solo per trasformazioni quasi-statiche !}) \quad (3.9)$$

dove le Y_i e X_i sono coordinate rispettivamente intensive ed estensive. Un ben noto esempio è dato dall'espansione reversibile di un gas, per la quale $dW = -p dV$.

Discuteremo in modo più approfondito il lavoro nel § 3.4.

Come vedremo nel Capitolo 4, il Secondo Principio, grazie all'introduzione di una nuova funzione di stato estensiva, l'entropia S (§ 4.4), consentirà di esprimere anche il calore scambiato quasi-staticamente in funzione del prodotto di due coordinate termodinamiche, $dQ = T dS$.

3.3 Interpretazione microscopica

Nei paragrafi precedenti, l'energia interna e il suo principio di conservazione nei sistemi isolati sono stati introdotti seguendo l'approccio classico, sviluppato a metà dell'Ottocento e ancora frequente nelle trattazioni didattiche introduttive. È un approccio semplice ed elegante, che non richiede dettagli sulla natura del sistema termodinamico considerato.

Poiché però la struttura atomica della materia è ben nota da molto tempo, appare utile cercare di stabilire una connessione tra l'energia interna termodinamica e le forme di energia che caratterizzano la materia a livello microscopico.

Allo scopo, in questo § 3.3 partiremo da considerazioni di meccanica dei sistemi macroscopici, per i quali è pure possibile definire un concetto di energia interna, per poi trasferire il formalismo al caso di sistemi costituiti da un numero molto elevato di atomi: potremo quindi dare un'interpretazione non solo dell'energia interna termodinamica ma anche della differenza tra calore e lavoro. L'approccio che seguiremo è derivato dal testo *Fundamental University Physics* di M. Alonso e E. J. Finn.

3.3.1 L'energia interna in Meccanica

In Meccanica, se tutte le forze, interne ed esterne, che agiscono sulle diverse parti di un sistema sono *conservative*, come conseguenza dei Principi della Dinamica si può dimostrare la legge di conservazione dell'energia meccanica, $E_{\text{tot}} = \text{cost}$.

È utile esprimere l'energia totale meccanica di un sistema come somma di quattro termini:

$$E_{\text{tot}} = E_{k,0} + E_{k,cm} + E_{p,i} + E_{p,e} = \text{cost} \quad (3.10)$$

dove:

- $E_{k,0}$ è l'energia cinetica *del* centro di massa (*cm*) del sistema;
- $E_{k,cm}$ è l'energia cinetica totale del moto delle diverse parti del sistema *relativo al* centro di massa;
- $E_{p,i}$ è l'energia potenziale totale delle forze interne al sistema;
- $E_{p,e}$ è l'energia potenziale totale dei campi di forza esterni al sistema.

Anche in Meccanica, come in Termodinamica, si può definire un'energia interna di un sistema, come somma dell'energia cinetica relativa al *cm* e dell'energia potenziale delle forze interne:

$$E_{\text{int}} = E_{k,cm} + E_{p,i}. \quad (3.11)$$

Se ci poniamo nel sistema di riferimento del centro di massa, il lavoro meccanico W fatto sul sistema dall'esterno è uguale alla variazione dell'energia interna meccanica:

$$W = \Delta E_{\text{int}}. \quad (3.12)$$

Esempio: Consideriamo un sistema meccanico macroscopico costituito da due corpi collegati da una molla ideale perfettamente elastica. L'energia interna è $E_{\text{int}} = E_{k,cm} + E_{p,el}$, dove $E_{k,cm} = \mu v^2/2$ ed $E_{p,el} = kx^2/2$: μ è la massa ridotta, v la velocità relativa dei due corpi, k la costante elastica e x la deformazione della molla. Il lavoro W della (3.12) è il lavoro fatto per deformare la molla.

Se le forze interne al sistema meccanico macroscopico non possono essere descritte mediante forze conservative, non è possibile definire un'energia potenziale $E_{p,i}$ e quindi un'energia interna E_{int} . In questo caso, il lavoro fatto sul sistema non dipende solo dagli stati iniziale e finale del sistema stesso.

Esempio: Consideriamo il lavoro di compressione fatto su una molla reale (non perfettamente elastica). Il lavoro non può essere integralmente recuperato lasciando espandere la molla allo stato iniziale. La quantità di energia meccanica dissipata dipende dalle condizioni in cui viene effettuata la compressione (ad esempio dalla temperatura).

Le trasformazioni che avvengono nei sistemi conservativi sono reversibili; le trasformazioni che avvengono nei sistemi dissipativi non sono reversibili. Possiamo associare la reversibilità meccanica alla conservazione dell'energia meccanica.

3.3.2 Interpretazione microscopica di energia interna, lavoro e calore

Un sistema termodinamico è costituito da un numero enormemente grande di costituenti elementari. È logico domandarsi come le grandezze termodinamiche energia interna, calore e lavoro si rapportino alle proprietà microscopiche del sistema.

Energia interna

L'energia interna meccanica (3.11) del sistema può essere facilmente identificata con l'energia interna termodinamica U :

$$E_{\text{int}} = E_{k,cm} + E_{p,i} = U. \quad (3.13)$$

La (3.10) può essere riscritta mettendo in luce esplicitamente la relazione tra energia totale E_{tot} ed energia interna U :

$$E_{\text{tot}} = E_{k,0} + U + E_{p,\text{ext}}. \quad (3.14)$$

L'energia potenziale dei campi esterni $E_{p,\text{ext}}$ non si riferisce esclusivamente al campo gravitazionale; vedremo più avanti esempi relativi al campo magnetico o al campo elettrico.

La legge di conservazione dell'energia interna nei sistemi isolati espressa dal Primo Principio può essere ricondotta alla legge di conservazione dell'energia nelle interazioni fondamentali (gravitazionale, elettromagnetica, nucleare forte, nucleare debole) tra i costituenti elementari del sistema. Tale legge di conservazione dell'energia può essere a sua volta dedotta dalla proprietà generale di invarianza delle leggi fisiche rispetto a traslazioni temporali (la validità delle leggi fisiche è assunta essere invariante rispetto all'istante di osservazione).

Calore e lavoro

Possiamo dare un'interpretazione microscopica anche alla differenza tra calore e lavoro.

A livello microscopico lo scambio di energia di un sistema con l'ambiente circostante avviene sempre mediante interazioni tra atomi o molecole del sistema e atomi o molecole dell'ambiente circostante. Sono quindi in gioco forze microscopiche che svolgono lavoro microscopico su singoli atomi.

A livello macroscopico distinguiamo lavoro e calore come due diverse forme di trasferimento di energia.

Il *lavoro* W corrisponde ad un trasferimento di energia macroscopicamente ordinato, che può essere espresso come il prodotto di una forza per uno spostamento macroscopico.

Il *calore* Q corrisponde ad un trasferimento di energia macroscopicamente disordinato, che non può essere descritto in termini di forze e spostamenti macroscopici.

La distinzione tra calore e lavoro è ulteriormente chiarita da considerazioni di meccanica statistica (Capitolo 15): il lavoro provoca variazione dei livelli di energia di un sistema, il calore provoca variazione delle probabilità di popolazione dei livelli di energia.

3.4 Lavoro termodinamico

Nelle trattazioni introduttive della Termodinamica ci si limita generalmente a considerare il lavoro di compressione o espansione di una sostanza. Ne rivediamo le caratteristiche al seguente § 3.4.1. Per applicare la termodinamica a tutti i possibili sistemi è necessario ampliare l'espressione del lavoro, includendo forme diverse dalla pura compressione o espansione; ad esempio, può essere necessario considerare il lavoro di magnetizzazione, il lavoro di polarizzazione di un dielettrico, il lavoro della tensione superficiale, etc. Allo scopo, introduciamo al § 3.4.2 il concetto di *lavoro generalizzato*.

3.4.1 Lavoro di compressione o espansione

Per un sistema termodinamico immerso in un ambiente a pressione p_{ext} , il lavoro di compressione svolto dall'ambiente sul sistema è

$$dW = -p_{\text{ext}} dV, \quad W = - \int_i^f p_{\text{ext}} dV, \quad (3.15)$$

dove V è il volume del sistema, i ed f sono gli stati rispettivamente iniziale e finale. Il lavoro infinitesimo dW fatto sul sistema è positivo quando il volume del sistema si riduce, $dV < 0$.

Se il processo avviene in modo *quasi-statico*, la pressione p del sistema è uguale alla pressione esterna, $p = p_{\text{ext}}$, cosicché il lavoro di compressione svolto dall'ambiente sul sistema si può esprimere in funzione della pressione p del sistema stesso

$$dW = -p dV, \quad W = - \int_i^f p dV. \quad (\text{trasf. quasi-statiche}) \quad (3.16)$$

Ovviamente, il lavoro svolto dal sistema sull'ambiente, sempre in condizioni quasi-statiche, è

$$dW_{\text{sys}} = -dW = p dV, \quad W_{\text{sys}} = -W = \int_i^f p dV. \quad (\text{trasf. quasi-statiche}) \quad (3.17)$$

Per calcolare gli integrali delle (3.16) e (3.17), è necessario conoscere la dipendenza di p da V lungo la particolare trasformazione che collega gli stati i ed f . Lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema semplice è individuato dai valori di due variabili, ad esempio (V, θ) . È quindi necessario conoscere i valori delle due coordinate (V, θ) negli stati iniziale $i \equiv (V_i, \theta_i)$ e finale $f \equiv (V_f, \theta_f)$ nonché lungo tutta la trasformazione per poter calcolare l'integrale

$$W = - \int_i^f p(V, \theta) dV. \quad (3.18)$$

- (?) Si calcoli l'integrale (3.18) nel caso di un gas ideale monoatomico, per differenti trasformazioni reversibili (isoterma, isobara, adiabatica), scegliendo di volta in volta opportuni stati iniziale e finale.
- (?) Sempre per un gas ideale, si fissino due stati, iniziale $i \equiv (V_i, \theta_i)$ e finale $f \equiv (V_f, \theta_f)$, e si calcoli l'integrale (3.18) lungo diverse trasformazioni reversibili, tipicamente composite, che collegano i due stati.

3.4.2 Lavoro generalizzato

L'espressione (3.9) del lavoro può essere riscritta nella forma

$$dW = \xi dX \quad (3.19)$$

dove

ξ è detta *forza generalizzata*, ed ha solitamente carattere intensivo;

X è detta *coordinata generalizzata*, ed ha solitamente carattere estensivo.

Nel caso del lavoro di compressione, come abbiamo appena visto, $\xi = -p_{\text{ext}}$ e $X = V$. Per processi quasi statici $\xi = -p_{\text{ext}} = -p$ (pressione del sistema).

In genere, per un sistema qualsiasi può essere necessario tenere in conto contemporaneamente varie forme di lavoro, oltre a quella di compressione. Il lavoro quasi-statico viene quindi espresso come

$$\begin{aligned} dW = \sum_i \xi_i dX_i &= -p dV + dW^* \\ &= -p dV + \sum_i \xi_i^* dX_i^*, \quad (\text{trasf. quasi-statiche}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

dove l'asterisco $*$ indica le forme di lavoro diverse dal lavoro di compressione.

A conclusione di questo Capitolo 3, considereremo, a titolo d'esempio, alcuni casi particolarmente interessanti. Nel § 3.5 studieremo il bilancio energetico relativo alla compressione di un gas ideale eseguita in differenti modalità. Ci occuperemo poi di due casi di lavoro generalizzato: il lavoro di magnetizzazione (§ 3.6) e il lavoro di polarizzazione di un dielettrico (§ 3.7).

3.5 Trasformazioni di un gas ideale

Per studiare come il Primo Principio si applica a trasformazioni reversibili e irreversibili, consideriamo un sistema particolarmente semplice: un gas racchiuso in un cilindro munito di pistone (Fig. 3.1). Il sistema termodinamico considerato è il gas, mentre il contenitore (cilindro + pistone) è considerato parte dell'ambiente. Lo stato termodinamico del gas all'equilibrio è individuato da

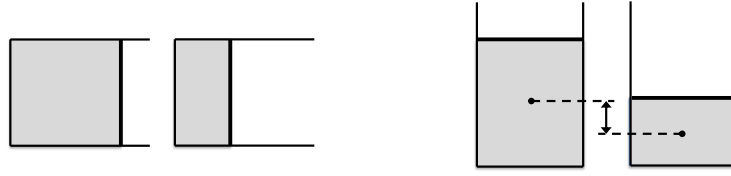


Figura 3.1: Compressione di un gas immerso racchiuso in un cilindro con pistone. A sinistra il pistone scorre orizzontalmente, a destra il pistone scorre verticalmente.

due coordinate termodinamiche, pressione p e volume V . Per fissare le idee e semplificare i calcoli, supponiamo che il gas possa essere approssimato come un gas ideale mono-atomico, per il quale valgono le due equazioni di stato, termica (2.3) e calorica (3.5)

$$pV = nR\theta, \quad U = \frac{3}{2}nR\theta, \quad (3.21)$$

dove θ è la temperatura misurata in kelvin.

Vogliamo verificare l'applicazione della legge di conservazione dell'energia espressa dalle (3.6) e (3.8). Allo scopo, consideriamo una compressione che riduce il volume del gas da un valore iniziale V_i ad un valore finale $V_f = V_i/2$ (Fig. 3.1 a sinistra) e consideriamo varie possibili modalità di trasformazione.

3.5.1 Compressione reversibile

Per essere reversibile, una trasformazione deve essere contemporaneamente quasi-statica e priva di attriti. Si tratta evidentemente di una situazione ideale. Per approssimare le condizioni di quasi-staticità, è necessario che la pressione del gas e la pressione dell'ambiente differiscano in modo infinitesimo durante tutta la trasformazione; in altri termini, è necessario modificare progressivamente la pressione esterna man mano che varia la pressione interna del gas.

Il lavoro reversibile di compressione del gas è dato dalla (3.18)

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p(V, \theta) dV. \quad (3.22)$$

Il calcolo dell'integrale dipende dalla forma della funzione $p(V, \theta)$, che a sua volta dipende dal modo in cui avviene la trasformazione. Consideriamo un caso particolarmente semplice.

Se la compressione avviene in modo *isotermo*, se cioè il gas mantiene un buon contatto termico con l'ambiente a temperatura costante θ , facendo uso dell'equazione di stato termica $pV = nR\theta$ è facile vedere che il lavoro di compressione è

$$W = -nR\theta \ln(V_f/V_i) = nR\theta \ln 2. \quad (3.23)$$

Dall'equazione di stato calorica per il gas ideale (mono-atomico) $U = 3nR\theta/2$ si ricava che se $\Delta\theta = 0$, anche $\Delta U = 0$. Pertanto dalla (3.6) si ha che $Q = -W$. L'energia che entra nel sistema sotto forma di lavoro di compressione esce interamente sotto forma di calore.

Se la trasformazione reversibile viene fatta avvenire in verso opposto, cioè se il gas viene fatto espandere in modo isotermo quasi-statico e senza attriti al volume iniziale, il lavoro di compressione viene integralmente recuperato

3.5.2 Compressione quasi-statica con attrito

Supponiamo ora che la compressione dal valore iniziale V_i al valore finale $V_f = V_i/2$ avvenga sempre in modo quasi-statico, ma che non sia possibile trascurare l'attrito. Al lavoro isotermo di

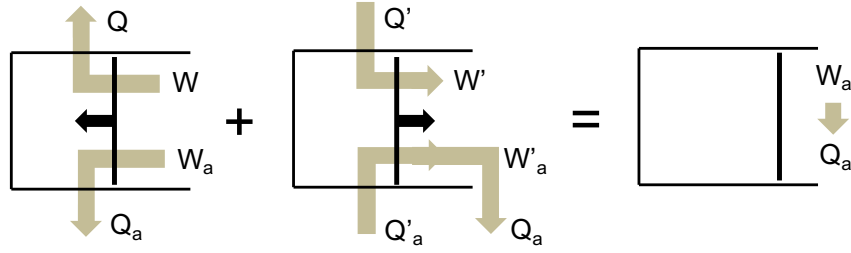


Figura 3.2: Trasformazioni isoterme quasi statiche di un gas ideale in presenza di attrito. A sinistra: compressione. Al centro: espansione. A destra: risultato finale dopo che il gas è ritornato allo stato iniziale.

compressione calcolato sopra deve essere aggiunto il lavoro W_a necessario per vincere le forze di attrito, per cui il lavoro totale fatto sul sistema è

$$W_{\text{tot}} = W + W_a = nR\theta \ln 2 + W_a. \quad (3.24)$$

Poiché la trasformazione è isoterma, per il gas ideale $\Delta U = 0$: ancora tutta l'energia che entra nel sistema sotto forma di lavoro, ora $W + W_a$ (positiva), esce sotto forma di calore, ora $Q + Q_a$ (negativa) dove $Q_a = -W_a$ è il calore dissipato dal sistema nell'ambiente per attrito. L'ambiente viceversa fa un lavoro $-W - W_a$ (negativo) sul sistema e assorbe un calore $-Q - Q_a$ (positivo). Vedi Fig. 3.2, a sinistra.

Facciamo ora avvenire la trasformazione in verso opposto, lasciando espandere il gas in modo isoterma e quasi-statico dal volume V_f al volume $V_i = 2V_f$. Il sistema (il gas) ritorna al suo stato iniziale. Il sistema (gas) fa sull'ambiente il lavoro di espansione $W' = -W = nR\theta \ln(V_f/V_i) = -nR\theta \ln 2$ assorbendo una quantità di calore $Q' = -Q = -W'$ dall'ambiente. A causa dell'attrito, il sistema deve fare un ulteriore lavoro $W'_a = -W_a$ a spese di calore $Q'_a = -Q_a$ assorbito dall'ambiente; il lavoro d'attrito viene dissipato sotto forma di calore $Q_a = -Q'_a = -W_a$, che viene ceduto all'ambiente. Globalmente calore e lavoro scambiati dal sistema (gas) durante l'espansione sono esattamente opposti a quelli scambiati durante la compressione; il calore Q'_a assorbito dall'ambiente è trasformato in lavoro e infine restituito all'ambiente ancora sotto forma di calore. Vedi Fig. 3.2, al centro.

Consideriamo infine l'intero ciclo costituito dalla compressione seguita dall'espansione del gas. Il sistema (gas) ritorna nello stato iniziale: uguale volume e uguale temperatura. L'ambiente invece deve fare un lavoro netto $-W_a$ per vincere l'attrito e assorbire una quantità netta Q_a di calore dissipato. Una quantità finita di lavoro è quindi trasformata in calore. Vedi Fig. 3.2, a destra.

Entrambe le trasformazioni del gas ideale, compressione ed espansione, pur se quasi-statiche, non sono reversibili: quando il sistema ritorna allo stato iniziale, il suo ambiente si trova in uno stato differente da quello iniziale (si riveda la definizione di reversibilità al § 1.3).

3.5.3 Compressione spontanea irreversibile

Supponiamo ora che nello stato iniziale la pressione p_i del gas sia la metà della pressione p_{ext} dell'ambiente, e che il pistone sia mantenuto fisso da un perno. Se il perno viene rimosso, il pistone diviene libero di muoversi e il gas viene compresso dalla pressione esterna. La compressione non è quasi statica, a causa dello squilibrio di pressione tra interno ed esterno. Il pistone si muove inizialmente di moto accelerato, poi oscilla in modo smorzato fino a fermarsi in una posizione di equilibrio che corrisponde all'uguaglianza delle pressioni interna ed esterna.

Il lavoro di compressione è ora dato dalla (3.15)

$$W = - \int_i^f p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \Delta V, \quad (3.25)$$

dove la seconda uguaglianza vale se la pressione esterna rimane costante durante la trasformazione. Se la trasformazione è isoterma, vale sempre $\Delta U = 0$ (per il gas ideale), per cui ancora l'energia che entra nel sistema sotto forma di lavoro di compressione esce interamente sotto forma di calore Q .

La trasformazione è chiaramente irreversibile. Non è possibile ripristinare lo stato iniziale del gas e del suo ambiente senza ulteriori interventi esterni.

3.5.4 Effetto di un campo esterno

Consideriamo ancora la compressione isoterma reversibile di un gas ideale mono-atomico. Questa volta però il cilindro è disposto in modo che il pistone scorra in direzione verticale (Fig. 3.1 a destra), cosicché entri in gioco anche il campo della forza di gravità.

L'energia totale del sistema (cioè del solo gas) è somma dell'energia cinetica del suo centro di massa $E_{k,0}$, dell'energia interna U e dell'energia potenziale del campo di gravità esterno $E_{p,\text{ext}} = mgh$, dove con m indichiamo la massa del gas, con h l'altezza del suo centro di massa rispetto ad un prefissato piano di riferimento:

$$E_{\text{tot}} = E_{k,0} + U + E_{p,\text{ext}} . \quad (3.26)$$

L'energia cinetica del centro di massa $E_{k,0}$ non ha rilevanza termodinamica; possiamo comunque considerare il cilindro in quiete cosicché $E_{k,0} = 0$.

Fissiamo ora l'attenzione su una compressione quasi-statica del gas. Per una trasformazione infinitesima quasi-statica, la variazione di energia totale è

$$dE_{\text{tot}} = dU + dE_{p,\text{ext}} , \quad (3.27)$$

dove $dE_{p,\text{ext}} = mg dh$.

Il lavoro elementare di compressione del gas è

$$\bar{d}W = -p dV = -p' dV - mg dh , \quad (3.28)$$

dove p è la pressione del gas, p' è la pressione dell'ambiente (che include l'effetto del peso del pistone), $-mg dh$ è il contributo dovuto al peso del gas (forza di volume); tutti i termini sono positivi.

Per il Primo Principio, tenendo conto che la trasformazione del gas ideale è isoterma e quindi la variazione di energia interna dU è nulla, possiamo esprimere il bilancio energetico nel seguente modo:

$$0 = dU = \bar{d}Q + \bar{d}W = \bar{d}Q - p dV = \bar{d}Q - p' dV - mg dh . \quad (3.29)$$

Tenendo conto che $mg dh = dE_{p,\text{ext}}$, la quantità di calore scambiata dal gas è

$$\bar{d}Q = p dV = p' dV + mg dh = p' dV + dE_{p,\text{ext}} < 0 . \quad (3.30)$$

L'energia che entra sotto forma di lavoro esce interamente sotto forma di calore. Il lavoro in ingresso può venire decomposto nel lavoro della pressione esterna e nel lavoro della forza di gravità.

3.6 Lavoro di magnetizzazione

Un caso particolarmente interessante di lavoro generalizzato è rappresentato dal lavoro di magnetizzazione, che affrontiamo qui in modo introduttivo e che riprenderemo più dettagliatamente nella Parte IV, dedicata al magnetismo e alle basse temperature.

Consideriamo un solenoide di lunghezza ℓ e sezione A , costituito da N spire percorse da una corrente elettrica I (Fig. 3.3, a sinistra). Per evitare complicazioni di calcolo, supponiamo idealmente che il campo magnetico sia confinato all'interno del solenoide, sia uniforme e abbia direzione parallela all'asse del solenoide. Consideriamo inoltre trascurabile la resistenza elettrica del circuito, che darebbe origine ad un fenomeno irreversibile di dissipazione di energia.

Vogliamo studiare le proprietà del campo magnetico creato dalla corrente I dapprima nel vuoto e poi in un sistema materiale inserito nel solenoide, per calcolare infine il lavoro termodinamico di magnetizzazione.

3.6.1 Campo magnetico nel vuoto

Consideriamo inizialmente il caso in cui all'interno del solenoide ci sia il vuoto.

L'intensità del campo magnetico è misurata dal vettore induzione magnetica $\vec{\mathcal{B}}$. Introduciamo fin d'ora anche il vettore $\vec{\mathcal{H}}$ (campo magnetizzante), che gioca un ruolo importante nella successiva trattazione del magnetismo della materia.

Nel caso unidimensionale qui considerato, la relazione tra induzione magnetica, campo magnetizzante e corrente nel solenoide può essere espressa in forma puramente scalare:

$$\mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H} = \mu_0 n I, \quad (3.31)$$

Nella (3.31)

- l'induzione magnetica $\mathcal{B}$ si misura in Tesla (T) o in Gauss (G), $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$;
- $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T m/A}$ è la permeabilità magnetica del vuoto;
- $n = N/\ell$ è il numero di spire per unità di lunghezza del solenoide;
- il campo magnetizzante $\mathcal{H} = nI$ si misura in A/m.

Induzione elettromagnetica

Come noto, ogni variazione di corrente in un solenoide induce una forza contro-elettromotrice

$$\mathcal{F} = -\frac{d\Phi_{\mathcal{B}}}{dt} = -NA \frac{d\mathcal{B}}{dt} = -L \frac{dI}{dt}, \quad (3.32)$$

dove $\Phi_{\mathcal{B}}$ è il flusso totale di induzione magnetica concatenato con le spire del solenoide e $L = \Phi_{\mathcal{B}}/I$ è l'induttanza del solenoide. Nel vuoto, $L = n^2 \mu_0 \ell A = n^2 \mu_0 V$, dove V è il volume racchiuso dal solenoide.

Supponiamo che inizialmente nelle spire scorra una corrente I che dà luogo ad un campo d'induzione $\mathcal{B}$; si vuole incrementare di $d\mathcal{B}$ il campo d'induzione incrementando di dI la corrente. Allo scopo, il generatore di corrente dovrà fare un lavoro infinitesimo dW per contrastare la forza contro-elettromotrice nel tempo dt :

$$dW = -\mathcal{F} I dt = N A I d\mathcal{B} = L I dI. \quad (3.33)$$

Tenendo conto che nel vuoto per la (3.31) $I = \ell \mathcal{B}/\mu_0 N$, la (3.33) si può riscrivere:

$$dW = \frac{V}{\mu_0} \mathcal{B} d\mathcal{B} \quad (3.34)$$

Energia magnetica del vuoto

Nel vuoto, secondo le (3.33) e (3.34) e tenendo conto della (3.31), il lavoro per incrementare la corrente, e quindi il campo magnetico, può essere espresso indifferentemente come

$$dW_{\text{vac}} = L I dI = \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H} = \frac{1}{\mu_0} V \mathcal{B} d\mathcal{B}. \quad (3.35)$$

Integrando la (3.35) si ottiene il lavoro totale necessario per instaurare da zero la corrente I . Tale lavoro corrisponde all'energia magnetostatica immagazzinata nel vuoto all'interno del solenoide:

$$E_{\text{vac}} = \frac{1}{2} L I^2 = \frac{1}{2} \mu_0 V \mathcal{H}^2 = \frac{1}{2\mu_0} V \mathcal{B}^2, \quad (3.36)$$

dove $V = \ell A$ è il volume del solenoide. Dividendo l'ultimo membro della (3.36) per il volume V si ottiene la ben nota espressione della densità di energia potenziale di un campo magnetostatico.

Si noti ancora che nel vuoto l'uso dei campi $\mathcal{H}$ e $\mathcal{B}$ è equivalente, a meno della costante μ_0 .

Esempio: Un campo di induzione magnetica $\mathcal{B} = 0.1 \text{ T} = 1000 \text{ G}$ nel vuoto corrisponde, per la (3.31), ad un campo magnetizzante $\mathcal{H} \simeq 8 \times 10^4 \text{ A/m}$.

Supponiamo che il solenoide di Fig. 3.3 racchiuda un volume cilindrico $V = 1 \text{ dm}^3$. Secondo la (3.36), l'energia magnetostatica immagazzinata dal campo nel vuoto è $E_{\text{vac}} \simeq 4 \text{ J}$.

Supponiamo infine che l'altezza del cilindro sia $\ell = 1 \text{ dm}$ e che il solenoide consista di $N = 100$ spire. Per la (3.31), la corrente è $I \simeq 80 \text{ A}$.

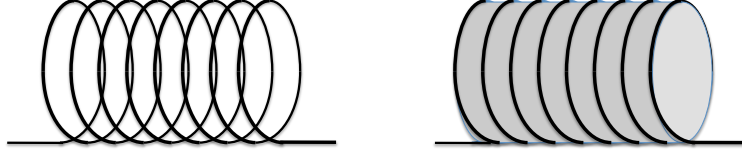


Figura 3.3: A sinistra: solenoide nel vuoto. A destra: lo stesso solenoide avvolto intorno ad una barra materiale.

3.6.2 Campo magnetico nella materia

Introduciamo ora all'interno del solenoide una barra materiale cilindrica e omogenea che occupa esattamente il volume $V = \ell A$. (Fig. 3.3, a destra). Per effetto del campo magnetico generato dalla corrente nel solenoide, la barra si magnetizza. L'intensità della magnetizzazione può essere misurata dalla densità di magnetizzazione $\mathcal{M}$, che esprime il momento magnetico per unità di volume, e si misura in A/m (come il campo magnetizzante $\mathcal{H}$).

La magnetizzazione della materia modifica il valore del campo di induzione $\mathcal{B}$. Rimane invece inalterato il campo magnetizzante $\mathcal{H} = nI$, che dipende solo dalle correnti libere che scorrono nel solenoide.

La densità di magnetizzazione $\mathcal{M}$ è legata al campo magnetizzante $\mathcal{H}$ dalla relazione

$$\mathcal{M} = \chi_m \mathcal{H} \quad (3.37)$$

dove χ_m è la suscettività magnetica (adimensionale) del materiale.

Consideriamo qui i due casi più semplici:

- a) *Diamagnetismo*: la magnetizzazione del materiale è dovuta all'effetto di distorsione degli orbitali elettronici ad opera del campo magnetico. L'effetto è presente in tutti i materiali. Si può dimostrare che il diamagnetismo dà origine ad una suscettività negativa, $\chi_m < 0$, indipendente dalla temperatura. Pertanto anche il rapporto tra $\mathcal{M}$ e $\mathcal{H}$ è costante, indipendente dalla temperatura.
- b) *Paramagnetismo*: la magnetizzazione è dovuta all'effetto di orientazione di dipoli magnetici di dimensioni atomiche o molecolari già presenti nel materiale. Solo alcune sostanze sono paramagnetiche. Si può dimostrare (§ 18.1) che il paramagnetismo dà origine ad una suscettività positiva, il cui valore è generalmente molto maggiore del valore assoluto della suscettività diamagnetica: nei materiali paramagnetici pertanto $\chi_m > 0$.
La suscettività paramagnetica diminuisce al crescere della temperatura: il campo magnetico favorisce l'orientazione dei dipoli magnetici, la temperatura lo contrasta. Pertanto la relazione tra $\mathcal{M}$ e $\mathcal{H}$ è dipendente dalla temperatura.

Solo il caso del paramagnetismo è rilevante dal punto di vista termodinamico, in quanto la magnetizzazione dipende dalla temperatura. Si osservi che la suscettività paramagnetica è comunque ordini di grandezza inferiore all'unità, $\chi_m \simeq 10^{-5} \div 10^{-3}$ a temperatura ambiente.

A seguito della magnetizzazione della materia, la relazione banale (3.31) tra induzione $\mathcal{B}$ e campo magnetizzante $\mathcal{H}$, valida nel vuoto, deve venire modificata per tenere conto del contributo all'induzione $\mathcal{B}$ dovuto alla magnetizzazione della materia:

$$\mathcal{B} = \mu_0(\mathcal{H} + \mathcal{M}) = \mu_0(1 + \chi_m)\mathcal{H}. \quad (3.38)$$

Osserviamo ancora che nella (3.38) il campo magnetizzante $\mathcal{H} = nI$ continua a rappresentare l'effetto della corrente dovuta alle cariche libere nel filo del solenoide, mentre $\mathcal{M}$ rappresenta l'effetto delle correnti di magnetizzazione, localizzate a livello atomico all'interno del materiale.

Esempio: Riprendiamo l'esempio precedente, in cui il campo d'induzione nel vuoto era $\mathcal{B} = 0.1$ T. Inseriamo nel solenoide un cilindro di materiale paramagnetico con suscettività $\chi_m = 10^{-4}$. Se

la corrente del solenoide viene mantenuta inalterata, cosicché anche il campo magnetizzante $\mathcal{H}$ è inalterato, si vede dalla (3.38) che la variazione relativa dell'induzione $\mathcal{B}$ è dello 0.01 %. Per un sistema paramagnetico, campo d'induzione e campo magnetizzante possono ancora con buona approssimazione essere confusi (a meno ovviamente della costante μ_0).

Nota: Le proprietà magnetiche della materia possono dare origine a fenomeni più complessi del paramagnetismo qui considerato. Nella Parte V, dedicata all'equilibrio e alle transizioni di fase, accenneremo al fenomeno del ferromagnetismo (§ 22.5). Notiamo qui solo che la differenza tra $\mathcal{B}$ e $\mathcal{H}$, trascurabile per i materiali diamagnetici e paramagnetici, è invece sostanziale nei materiali ferromagnetici.

3.6.3 Lavoro di magnetizzazione

Passiamo ora alle considerazioni di natura termodinamica. Consideriamo la barra materiale come un sistema termodinamico e calcoliamo il lavoro che è necessario per magnetizzarla.

Allo scopo, notiamo innanzitutto che le (3.32)–(3.33) relative all'induzione elettromagnetica hanno carattere generale e si applicano anche al caso della barra inserita nel solenoide. Determiniamo il lavoro necessario per incrementare la corrente nel solenoide partendo dalla (3.33): la corrente I è legata direttamente al campo magnetizzante, per cui $NAI = V\mathcal{H}$; si noti che le (3.31) e (3.34), valide nel vuoto, non sono più valide nella materia.

Sostituendo ulteriormente nella (3.33) $d\mathcal{B}$ in accordo con la (3.38) si ottiene infine

$$dW = \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H} + \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M} = \underbrace{\mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H}}_{\text{vuoto}} + \underbrace{\mathcal{H} dM}_{\text{materia}}, \quad (3.39)$$

dove nell'ultimo passaggio si è introdotta la variabile estensiva magnetizzazione totale $M = \mu_0 V \mathcal{M}$ (il fattore μ_0 è stato inserito in M per convenienza).

Nell'ultimo membro della (3.39):

- a) Il primo termine $\mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H} = dW_{\text{vac}}$ rappresenta il lavoro elementare necessario per incrementare il campo magnetico nel vuoto, già considerato nella (3.35); questo termine non ha interesse termodinamico, in quanto non si riferisce al sistema termodinamico qui considerato, cioè alla barra materiale. Il suo integrale è dato dalla (3.36).
- b) Il secondo termine $\mathcal{H} dM = dW_{\text{mag}}$ rappresenta il lavoro elementare necessario per variare la magnetizzazione della barra, cioè del sistema termodinamico qui considerato. Il *lavoro di magnetizzazione* è pertanto

$$W_{\text{mag}} = \int_i^f \mathcal{H} dM = \mu_0 V \int_i^f \chi_m \mathcal{H} d\mathcal{H} \quad (3.40)$$

Per i materiali paramagnetici la suscettività magnetica χ_m dipende dalla temperatura, cosicché l'integrale del lavoro di magnetizzazione dipende dagli stati intermedi della trasformazione.

Da quanto abbiamo visto sopra, in particolare dalle (3.32) e (3.33) risulta chiaro che il lavoro totale $W_{\text{vac}} + W_{\text{mag}}$ è fornito dal generatore elettrico che alimenta il solenoide.

Esempio: Riprendiamo ancora l'esempio precedente, con $V = 1 \text{ dm}^3$. Abbiamo visto che nel vuoto il lavoro necessario per ottenere un campo di induzione $\mathcal{B} = 0.1 \text{ T}$ è $W_{\text{vac}} \simeq 4 \text{ J}$, corrispondente all'energia E_{vac} immagazzinata nel campo magnetostatico nel vuoto.

Calcoliamo ora il lavoro W_{mag} facendo uso della (3.40) e supponendo che la magnetizzazione avvenga a temperatura costante, con suscettività costante $\chi_m = 10^{-4}$. È facile verificare che $W_{\text{mag}} \simeq \chi_m W_{\text{vac}}$. Il lavoro W_{mag} è quattro ordini di grandezza inferiore a W_{vac} .

Sistemi magnetici e Primo Principio

Per il Primo Principio, tenendo conto dell'espressione del lavoro generalizzato (3.19), la variazione differenziale di energia interna di un sistema magnetico è pertanto

$$dU = dQ + dW = dQ - p dV + \mathcal{H} dM. \quad (3.41)$$

Si noti che nel bilancio energetico espresso dalla (3.41) non è stato inserito il termine relativo alla magnetizzazione del vuoto, $dW_{\text{vac}} = \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H}$, in quanto privo di influenza sulle proprietà termodinamiche del sistema qui considerato (la barra).

L'energia magnetica immagazzinata nel vuoto fa comunque parte dell'energia totale. Nell'espressione generale (3.14), essa contribuisce al termine $E_{\text{p,ext}}$, cioè all'energia potenziale dei campi esterni.

3.7 Lavoro di polarizzazione di un dielettrico

Consideriamo un condensatore a piatti piani paralleli di area A posti a distanza ℓ , caricato con una densità superficiale di carica elettrica σ_{free} (Fig. 3.4, a sinistra). All'interno del condensatore il campo elettrico è uniforme, con direzione perpendicolare alle armature (trascuriamo per semplicità gli effetti di bordo).

Vogliamo studiare le proprietà del campo elettrico creato dalla densità di carica σ_{free} dapprima nel vuoto e poi in un dielettrico inserito nel condensatore, per calcolare infine il lavoro termodinamico di polarizzazione del dielettrico.

3.7.1 Campo elettrico nel vuoto

Nel vuoto la situazione può essere descritta indifferentemente mediante il vettore campo elettrico $\mathcal{E}$ o il vettore spostamento elettrico $\mathcal{D}$:

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{D}}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_{\text{free}}}{\epsilon_0}, \quad (3.42)$$

dove

$\epsilon_0 \simeq 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ è la costante dielettrica del vuoto,
lo spostamento elettrico $\mathcal{D} = \sigma_{\text{free}}$ si misura in C/m^2 .

Anche qui, poiché il problema è unidimensionale, possiamo evitare la notazione vettoriale.

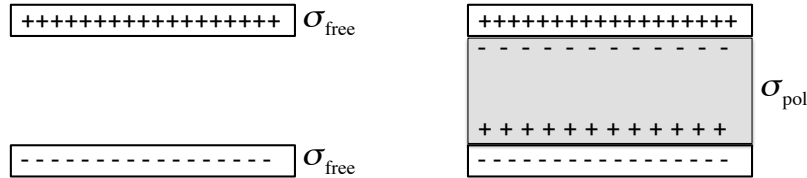


Figura 3.4: A sinistra: condensatore carico nel vuoto. A destra: lo stesso condensatore carico con le armature separate da un dielettrico..

3.7.2 Campo elettrico nella materia

Introduciamo ora all'interno del condensatore un blocco di materiale dielettrico (Fig. 3.4, a destra), che rappresenta il nostro sistema termodinamico.

L'effetto del campo elettrico è la polarizzazione del dielettrico, misurata dal vettore polarizzazione $\mathcal{P}$, che esprime il momento di dipolo elettrico per unità di volume, e si misura in C/m^2 (come lo spostamento elettrico $\mathcal{D}$).

La polarizzazione $\mathcal{P}$ è legata al campo elettrico $\mathcal{E}$ dalla relazione

$$\mathcal{P} = \chi_e \epsilon_0 \mathcal{E} \quad (3.43)$$

dove χ_e è la suscettività elettrica (adimensionale).

Consideriamo i due casi:

- a) Polarizzazione dovuta alla deformazione della nube elettronica: l'effetto è presente in tutti i dielettrici. La suscettività elettrica $\chi_e > 0$ è indipendente dalla temperatura.
- b) Polarizzazione dovuta all'orientazione di dipoli elettrici permanenti. Solo le sostanze in cui sono presenti dipoli permanenti ne sono affette. Il corrispondente contributo alla suscettività elettrica $\chi_e > 0$ è inversamente proporzionale alla temperatura: il campo elettrico favorisce l'orientazione dei dipoli elettrici, la temperatura lo contrasta.

Solo il secondo caso è rilevante dal punto di vista termodinamico, in quanto dà origine ad una polarizzazione dipendente dalla temperatura.

A seguito della polarizzazione, il campo elettrico diviene

$$\mathcal{E} = \frac{1}{\epsilon_0}(\sigma_{\text{free}} - \mathcal{P}) = \frac{1}{\epsilon_0}(\mathcal{D} - \mathcal{P}) \quad (3.44)$$

Si osservi che nella (3.44) lo spostamento elettrico $\mathcal{D}$ continua a rappresentare la densità di carica libera sulle armature del condensatore, mentre $\mathcal{P}$ rappresenta la densità di carica di polarizzazione sulle facce del dielettrico. Fin qui c'è quindi simmetria tra la trattazione della magnetizzazione e la trattazione della polarizzazione, il campo $\mathcal{D}$ corrisponde al campo $\mathcal{H}$, il campo $\mathcal{E}$ corrisponde al campo $\mathcal{B}$.

Per motivi storici la simmetria non è però completa. Alla (3.38) corrisponde infatti, nel caso della polarizzazione dielettrica, la relazione

$$\mathcal{D} = \epsilon_0 \mathcal{E} + \mathcal{P} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathcal{E} = \epsilon \mathcal{E}, \quad (3.45)$$

dove $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e)$ è la permittività elettrica della sostanza. (Il rapporto $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0 = 1 + \chi_e$ è la costante dielettrica relativa o permittività elettrica relativa).

3.7.3 Lavoro di polarizzazione

Passiamo ora alle considerazioni di natura termodinamica. Consideriamo il blocco di materiale dielettrico come sistema termodinamico, e calcoliamo il lavoro che è necessario per polarizzarlo.

Il lavoro infinitesimo necessario per incrementare la carica sul condensatore è

$$dW = \mathcal{E} \ell dq = \mathcal{E} \ell A d\sigma_{\text{free}} = \mathcal{E} V d\mathcal{D}, \quad (3.46)$$

dove V è il volume del dielettrico.

Sostituendo ora $d\mathcal{D}$ in accordo con la (3.45) si ottiene

$$dW = \epsilon_0 V \mathcal{E} d\mathcal{E} + \mathcal{E} V d\mathcal{P} = \underbrace{\epsilon_0 V \mathcal{E} d\mathcal{E}}_{\text{vuoto}} + \underbrace{\mathcal{E} d\mathcal{P}}_{\text{polar.}} \quad (3.47)$$

dove nell'ultimo passaggio si è introdotta la variabile estensiva polarizzazione totale $P = V\mathcal{P}$.

Nell'ultimo membro della (3.47):

- a) $\epsilon_0 V \mathcal{E} d\mathcal{E}$ rappresenta il lavoro elementare necessario per incrementare il campo elettrico nel vuoto; questo termine non ha interesse termodinamico, in quanto non si riferisce al sistema termodinamico qui considerato. Il suo integrale per la carica di un condensatore è

$$W_{\text{vac}} = V \epsilon_0 \int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E}' d\mathcal{E}' = \frac{1}{2} V \epsilon_0 \mathcal{E}^2. \quad (3.48)$$

- b) $\mathcal{E} d\mathcal{P}$ rappresenta il lavoro elementare necessario per variare la polarizzazione del dielettrico, cioè del sistema termodinamico. Il *lavoro di polarizzazione* è pertanto

$$W_{\text{pol}} = \int_i^f \mathcal{E} dP. \quad (3.49)$$

Per i materiali in cui la polarizzazione è dovuta all'orientazione di dipoli elettrici permanenti, la suscettività elettrica χ_e dipende dalla temperatura, cosicché il lavoro di polarizzazione dipende dagli stati intermedi della trasformazione.

Per il Primo Principio, l'espressione differenziale della variazione di energia interna di un dielettrico è pertanto

$$dU = \dot{d}Q + \dot{d}W = \dot{d}Q - p dV + \mathcal{E} dP. \quad (3.50)$$

- (?) Si mettano in relazione i risultati della precedente discussione con il ben noto risultato dell'elettrostatica, secondo cui la densità di energia associata al campo elettrico nel dielettrico vale $\epsilon \mathcal{E}^2/2$.

Capitolo 4

Il Secondo Principio

Storicamente, lo sviluppo di idee che conduce all'enunciazione del Secondo Principio prende le mosse dal problema, prima tecnico e poi anche teorico, del miglioramento delle prestazioni dei motori termici a vapore. La scoperta della conservazione dell'energia (Primo Principio) consente, nel 1850-1851, di dare al Secondo Principio una veste definitiva (per maggiori dettagli sugli sviluppi storici si veda l'Appendice B).

In questo capitolo seguiremo il metodo tradizionale basato sulle trasformazioni cicliche per introdurre il Secondo Principio e le sue conseguenze (teorema di Carnot, temperatura termodinamica assoluta, teorema e disuguaglianza di Clausius, entropia). Nella Parte II seguiremo un approccio più generale e assiomatico basato sulle proprietà dei sistemi.

4.1 Le conversioni calore–lavoro

Come punto di partenza, è conveniente introdurre le proprietà generali dei cicli termici e frigoriferi, che sono utili per la comprensione degli enunciati del Secondo Principio e per la discussione delle sue conseguenze.

4.1.1 Motori termici ciclici

Un motore termico è un dispositivo in grado di operare una trasformazione netta di calore Q in lavoro meccanico W , facendo subire ad una sostanza (generalmente un fluido) una trasformazione termodinamica ciclica. Consideriamo un motore termico come un sistema termodinamico. Durante ogni ciclo, un motore termico:

- assorbe e cede calore scambiandolo con i sistemi circostanti;
- fa e subisce lavoro interagendo meccanicamente con i sistemi circostanti.

In una trasformazione ciclica, nella quale il sistema ritorna periodicamente nell'identico stato termodinamico, la variazione di energia interna al termine di ogni ciclo è nulla, $\Delta U = 0$; pertanto, per il Primo Principio, il bilancio energetico del motore per ogni ciclo è

$$\Delta U = \sum Q_i + \sum W_i = 0 \quad (\text{per un ciclo}) \quad (4.1)$$

dove $\sum Q_i$ e $\sum W_i$ indicano le quantità totali di calore e lavoro scambiate dal sistema durante il ciclo con i sistemi circostanti.

Nella (4.1) si è mantenuta la convenzione di considerare positivi sia il calore che il lavoro in ingresso al sistema e negativi calore e lavoro in uscita. Nel seguito useremo talora, in alternativa, gli indici “in” e “out” per indicare le quantità di lavoro e calore rispettivamente in ingresso e in uscita dal motore e il simbolo di modulo per indicare quantità positive..

Affinché il dispositivo ciclico si possa considerare un motore, è necessario che la quantità netta di lavoro svolto superi la quantità netta di lavoro subito per ogni ciclo,

$$|W_{\text{out}}| - |W_{\text{in}}| > 0, \quad (4.2)$$

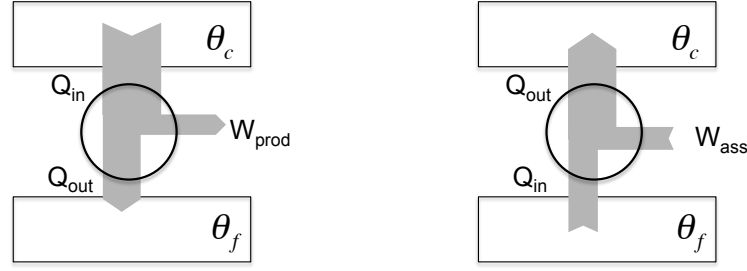


Figura 4.1: Rappresentazione schematica dei flussi di energia di un motore termico ciclico (a sinistra) e di un frigorifero (a destra) operanti tra due serbatoi alle temperature $\theta_c > \theta_f$. I rettangoli rappresentano i serbatoi, la circonferenza rappresenta la macchina ciclica.

e pertanto, per soddisfare il Primo Principio espresso dalla (4.1), è necessario che la quantità netta di calore assorbito superi la quantità netta di calore ceduto per ogni ciclo,

$$|Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}| > 0. \quad (4.3)$$

La quantità netta di lavoro utile prodotto dal motore in un ciclo è pertanto

$$|W_{\text{utile}}| = |W_{\text{out}}| - |W_{\text{in}}| = |Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}|. \quad (4.4)$$

Il *rendimento* di un motore termico è così definito:

$$\eta = \frac{|W_{\text{utile}}|}{|Q_{\text{in}}|} = \frac{|Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|} = 1 - \frac{|Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|}. \quad (4.5)$$

È facile verificare che il rendimento η del motore termico è necessariamente compreso tra 0 e 1.

Per focalizzare l'attenzione sulle caratteristiche termodinamiche fondamentali, è utile schematizzare un motore termico come un dispositivo che assorbe calore $|Q_{\text{in}}| = |Q_c|$ da un solo serbatoio a temperatura elevata θ_c e cede calore $|Q_{\text{out}}| = |Q_f|$ ad un solo serbatoio a temperatura inferiore θ_f , per cui $\theta_c > \theta_f$ (Fig. 4.1, a sinistra).

Per serbatoio termico si intende un sistema di capacità termica così grande da poter considerare completamente trascurabili le variazioni del suo stato termodinamico dovute a scambi di calore con altri sistemi. Un serbatoio termico mantiene quindi inalterata la sua temperatura.

La considerazione di due soli serbatoi non è limitativa per quanto riguarda l'enunciato del Secondo Principio e lo studio delle sue conseguenze. Dal punto di vista tecnico e storico è pienamente giustificata dal fatto che nel motore classico a vapore gli scambi di calore avvengono nelle due fasi di evaporazione e condensazione dell'acqua, che corrispondono a trasformazioni che sono contemporaneamente isobare e isoterme.

4.1.2 Macchine frigorifere cicliche e pompe di calore

Una **macchina frigorifera** è un dispositivo in grado di asportare calore da un sistema facendo subire ad una sostanza (generalmente un fluido) una trasformazione termodinamica ciclica. Anche una macchina frigorifera, come un motore termico, assorbe e cede energia sotto forma sia di calore che di lavoro. Il bilancio energetico per un ciclo è sempre espresso dalla (4.1).

Nel caso della macchina frigorifera la schematizzazione in termini di due serbatoi è particolarmente realistica. Un frigorifero è un dispositivo che assorbe calore $|Q_{\text{in}}| = |Q_f|$ da un ambiente a temperatura bassa θ_f (tipicamente una cella frigorifera ma anche una stanza da raffrescare in estate) e cede calore $|Q_{\text{out}}| = |Q_c|$ ad un ambiente a temperatura superiore θ_c , tipicamente l'ambiente circostante (Fig. 4.1, a destra).

Durante ogni ciclo il frigorifero assorbe una quantità netta di lavoro

$$|W_{\text{ass}}| = |W_{\text{in}}| - |W_{\text{out}}|. \quad (4.6)$$

Poiché in un ciclo $\Delta U = 0$, il Primo Principio richiede che

$$|Q_{\text{out}}| = |Q_{\text{in}}| + |W_{\text{ass}}|. \quad (4.7)$$

L'efficienza di una macchina frigorifera è il rapporto tra il calore asportato dal sistema da raffreddare (e assorbito dal frigorifero) e il lavoro netto assorbito:

$$\omega_{\text{fri}} = \frac{|Q_{\text{in}}|}{|W_{\text{ass}}|} = \frac{|Q_{\text{in}}|}{|Q_{\text{out}}| - |Q_{\text{in}}|}. \quad (4.8)$$

L'efficienza di una macchina frigorifera può assumere, in linea di principio, qualsiasi valore uguale o maggiore di zero.

Una **pompa di calore** è una macchina frigorifera che preleva calore $|Q_{\text{in}}|$ a bassa temperatura θ_f dall'esterno di un edificio e cede calore $|Q_{\text{out}}|$ a temperatura più elevata θ_c all'interno dell'edificio: è quindi un dispositivo utile per il riscaldamento delle case. Il *coefficiente di prestazione di una pompa di calore* è il rapporto tra il calore ceduto all'ambiente da riscaldare e il lavoro netto assorbito:

$$\omega_{\text{cal}} = \frac{|Q_{\text{out}}|}{|W_{\text{ass}}|} = \frac{|Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{out}}| - |Q_{\text{in}}|}. \quad (4.9)$$

Anche il coefficiente di prestazione di una pompa di calore può assumere qualsiasi valore uguale o maggiore di zero.

Nota: Un singolo dispositivo può essere utilizzato per riscaldare le case d'inverno e raffrescarle d'estate, funzionando nel primo caso come pompa di calore, nel secondo caso come frigorifero.

4.2 Enunciati del Secondo Principio

Il Secondo Principio della Termodinamica fu enunciato indipendentemente in due forme diverse da R. Clausius nel 1850 e da W. Thomson, lord Kelvin, nel 1851.

Secondo Principio: enunciato di Kelvin

Non è possibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di calore prelevato da un unico serbatoio.

L'enunciato di Kelvin (Fig. 4.2, a sinistra) stabilisce l'impossibilità di realizzare un motore termico con rendimento $\eta = 1$ (cioè con $|Q_{\text{out}}| = 0$). Per l'enunciato di Kelvin il rendimento di qualsiasi motore termico reale è $\eta < 1$.

Secondo Principio: enunciato di Clausius

Non è possibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un sistema ad una determinata temperatura ad un altro sistema a temperatura superiore.

L'enunciato di Clausius (Fig. 4.2, a destra) stabilisce l'impossibilità di realizzare una macchina frigorifera che non assorba lavoro da fonti esterne (cioè con $|W_{\text{ass}}| = 0$). L'efficienza ω è pertanto sempre un numero finito.

Equivalenza dei due enunciati

È facile dimostrare, con semplici argomenti logici, che i due enunciati di Kelvin e di Clausius del Secondo Principio della Termodinamica sono equivalenti.

Se l'enunciato di Kelvin fosse falso, sarebbe possibile realizzare un motore a rendimento $\eta = 1$. Il lavoro prodotto potrebbe essere utilizzato per far funzionare un frigorifero. Il risultato combinato delle due macchine sarebbe un dispositivo che viola l'enunciato di Clausius.

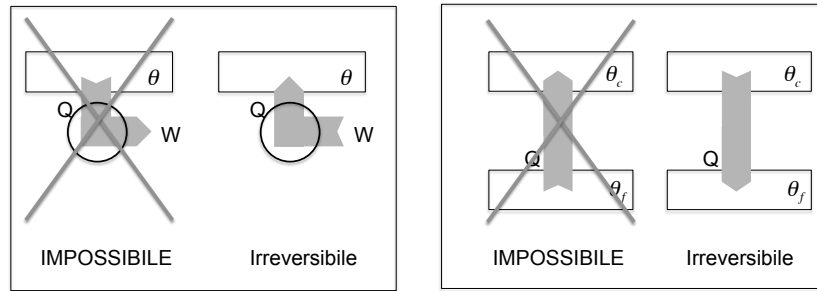


Figura 4.2: Secondo Principio della Termodinamica: rappresentazione schematica degli enunciati di Kelvin (a sinistra) e di Clausius (a destra).

Se l'enunciato di Clausius fosse falso, sarebbe possibile effettuare un trasferimento di calore da un serbatoio freddo ad uno caldo senza necessità di lavoro dall'esterno. Il calore così trasferito potrebbe essere utilizzato per far funzionare un motore termico. Il risultato combinato delle due macchine sarebbe un dispositivo che viola l'enunciato di Kelvin.

Irreversibilità dei processi naturali

Gli enunciati di Kelvin e di Clausius possono essere immediatamente interpretati in termini di irreversibilità dei processi che avvengono spontaneamente in natura.

L'esperienza mostra che è sempre possibile trasformare integralmente lavoro in calore ceduto ad un unico serbatoio (ad esempio dissipando lavoro per attrito oppure nell'effetto Joule dei circuiti elettrici). L'*enunciato di Kelvin* stabilisce che la dissipazione di lavoro in calore è un processo irreversibile (Fig. 4.2, a sinistra).

L'esperienza mostra che il calore fluisce spontaneamente da un corpo ad una data temperatura ad un corpo a temperatura inferiore. L'*enunciato di Clausius* stabilisce che il flusso di calore da un corpo caldo a un corpo freddo è un processo irreversibile (Fig. 4.2, a destra).

Più in generale è possibile dimostrare che, come conseguenza del Secondo Principio, tutti i fenomeni che avvengono spontaneamente in natura sono irreversibili. Alcuni esempi:

- trasformazione di lavoro meccanico o elettrico in calore o energia interna di un serbatoio;
- espansione di gas contro pressioni inferiori;
- trasferimento spontaneo di calore tra sistemi differenti o all'interno dello stesso sistema;
- reazioni chimiche;
- processi di diffusione.

Un'analisi dettagliata si può trovare, ad esempio, in Zemansky, Cap. 8.

4.3 Teorema di Carnot, temperatura termodinamica

Nella sua indagine teorica sul rendimento dei motori termici, Sadi Carnot (1753-1823) fissò l'attenzione sui motori che scambiano calore con solo due serbatoi, uno ad alta temperatura θ_c , l'altro a bassa temperatura θ_f (come abbiamo già osservato, non si tratta di un'ipotesi astratta, in quanto i motori a vapore operano realmente tra due temperature). Fece inoltre la distinzione tra trasformazioni reversibili e trasformazioni non reversibili, e fissò l'attenzione in particolare sulle proprietà dei motori reversibili.

4.3.1 Ciclo di Carnot

Generalizzando i risultati dell'indagine teorica di Carnot, si chiama oggi *Ciclo di Carnot* qualsiasi trasformazione termodinamica ciclica che soddisfi i due requisiti seguenti,

- a) sia reversibile (cioè quasi-statica e priva di attriti),
- b) coinvolga due soli serbatoi termici,

indipendentemente dal tipo di sistema che la subisce (sostanza semplice, sistema magnetico, sistema dielettrico, miscela chimica, etc). Il ciclo di Carnot non va quindi riferito esclusivamente ai motori termici.

Poiché solo due serbatoi sono coinvolti, un ciclo di Carnot è necessariamente costituito da quattro trasformazioni:

- a) due isoterme reversibili alle temperature θ_c e θ_f , durante le quali il sistema scambia calore rispettivamente con ciascuno dei due serbatoi,
- b) due adiabatiche reversibili, durante le quali il sistema passa dal contatto con un serbatoio al contatto con l'altro serbatoio, senza scambiare calore con l'ambiente.

Per una sostanza semplice, descrivibile con due sole coordinate termodinamiche, la rappresentazione di un ciclo di Carnot nel piano pV dipende dal tipo di sostanza. Nel caso particolarmente semplice di un *gas ideale*, le curve isoterme reversibili e adiabatiche reversibili hanno rispettivamente il ben noto andamento $pV = \text{costante}$ e $pV^\gamma = \text{costante}$ ($\gamma = c_p/c_v$ è il rapporto tra i calori specifici a pressione e a volume costante, e vale rispettivamente 5/3 e 7/5 per i gas mono-atomici e bi-atomici).

Essendo reversibile, un ciclo di Carnot può essere percorso in verso orario nel piano pV (ciclo motore) o in verso antiorario (ciclo frigorifero).

Come vedremo più avanti, una volta introdotta la temperatura termodinamica assoluta T e la funzione di stato entropia S (§ 4.4), il ciclo di Carnot potrà assumere nel piano TS una forma particolarmente semplice e uguale per tutti i sistemi.

Essendo costituito da trasformazioni reversibili, il ciclo di Carnot è un ciclo ideale, praticamente irrealizzabile. Esso rappresenta però uno strumento fondamentale per lo studio della Termodinamica e può comunque talora essere approssimato nella pratica con buona precisione.

4.3.2 Teorema di Carnot

Una prima importante conseguenza del Secondo Principio della Termodinamica è rappresentata dal teorema di Carnot, che può venire enunciato nel modo seguente:

Tutti i cicli termici reversibili che operano tra due serbatoi termici (a temperature θ_c e θ_f) hanno lo stesso rendimento, indipendentemente dalla sostanza che costituisce il sistema termodinamico.

Il teorema fu originariamente dimostrato da Carnot, nell'ambito della teoria del calorico, come conseguenza dell'impossibilità del cosiddetto "moto perpetuo", cioè, in termini moderni, dell'impossibilità della creazione di energia dal nulla.

Nel 1850 Clausius dimostrò il teorema come conseguenza del Secondo Principio. La dimostrazione si fa considerando due cicli di Carnot qualsiasi, A e B , operanti come motori tra gli stessi due serbatoi. Supponiamo che il teorema di Carnot non sia vero, ad esempio che il ciclo motore A abbia rendimento maggiore del ciclo motore B ($\eta_A > \eta_B$). Poiché i cicli sono per ipotesi reversibili, si potrebbe allora far girare a rovescio il ciclo B con rendimento minore. Il dispositivo globale risultante violerebbe il Secondo Principio.

4.3.3 Temperatura termodinamica assoluta

Secondo il teorema di Carnot, per qualsiasi sistema termodinamico il rendimento di un ciclo reversibile che scambia calore con due serbatoi dipende solo dalle temperature θ_c e θ_f dei due serbatoi e non dalle peculiari proprietà del sistema che subisce il ciclo. Pertanto, riprendendo l'ultima eguaglianza dell'espressione (4.5) del rendimento, si può concludere che

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = f(\theta_c, \theta_f). \quad (4.10)$$

In altri termini, il rapporto $|Q_f|/|Q_c|$ è funzione delle temperature θ_f e θ_c dei due serbatoi:

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \phi(\theta_c, \theta_f). \quad (4.11)$$

W. Thomson, lord Kelvin, dimostrò che questo fatto poteva servire per introdurre una nuova scala di temperatura, la scala termodinamica assoluta, che usa come proprietà termometrica il calore scambiato da qualsiasi sistema durante un ciclo di Carnot.

Per dimostrarlo, è utile considerare tre serbatoi alle temperature $\theta_1, \theta_2, \theta_3$. Tra ognuna delle tre possibili coppie di serbatoi si faccia operare un ciclo di Carnot. Applicando la (4.11) a ciascuno dei tre cicli si ottengono le tre equazioni

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \phi(\theta_1, \theta_2), \quad \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = \phi(\theta_2, \theta_3), \quad \frac{|Q_1|}{|Q_3|} = \phi(\theta_1, \theta_3). \quad (4.12)$$

Moltiplicando le prime due equazioni e semplificando $|Q_2|$ si ottiene

$$\phi(\theta_1, \theta_2) \phi(\theta_2, \theta_3) = \phi(\theta_1, \theta_3), \quad (4.13)$$

da cui

$$\phi(\theta_1, \theta_2) = \frac{\phi(\theta_1, \theta_3)}{\phi(\theta_2, \theta_3)}. \quad (4.14)$$

Poiché la (4.14) deve essere valida per qualsiasi valore di θ_3 , le funzioni a numeratore e denominatore si possono fattorizzare come prodotti di una nuova funzione $T(\theta)$:

$$\phi(\theta_1, \theta_3) = T(\theta_1) T(\theta_3), \quad \phi(\theta_2, \theta_3) = T(\theta_2) T(\theta_3), \quad (4.15)$$

per cui infine, dalle (4.12), (4.14) e (4.15), si ha

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \phi(\theta_1, \theta_2) = \frac{T(\theta_1) T(\theta_3)}{T(\theta_2) T(\theta_3)} = \frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)}. \quad (4.16)$$

La funzione $T(\theta)$ introdotta nella (4.15) consente di stabilire una nuova scala di temperatura, la *temperatura termodinamica*, definita operativamente dalle due proprietà:

- a) $T_f/T_c = |Q_f|/|Q_c|$ in un qualunque ciclo di Carnot operante tra due dati serbatoi, come conseguenza della (4.16);
questa proprietà definisce la scala della temperatura termodinamica in termini di un rapporto, quindi a meno di una costante moltiplicativa arbitraria.
- b) $T = 273.16$ K al punto triplo dell'acqua (per convenzione);
questa proprietà elimina l'arbitrarietà della costante moltiplicativa attribuendo al punto triplo dell'acqua lo stesso valore della scala del termometro a gas ideale (§2.4).

Nota: La temperatura termodinamica assoluta è una delle sette grandezze fondamentali del Sistema Internazionale di unità di misura (SI). La sua unità di misura è il kelvin (simbolo K). Fino al 2019 il kelvin era definito come la frazione $1/273.16$ della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua. Nel 2019 sono state introdotte nuove definizioni di tutte le grandezze fondamentali. In particolare, il valore del kelvin è ora definito in funzione della costante di Boltzmann, cui è stato attribuito un valore esatto.

Affronteremo nuovamente l'argomento nella Parte III, dedicata alla Termodinamica Statistica, dove verrà introdotta la costante di Boltzmann e ne verrà studiato il significato.

La temperatura termodinamica è detta assoluta perché

- non può assumere valori negativi, in quanto rapporto di due grandezze positive
- è indipendente dalla sostanza termometrica.

La scala delle temperature assolute T (detta anche scala Kelvin) coincide con la scala del gas ideale θ nell'intervallo di temperature in cui quest'ultima può essere utilizzata. Infatti, se si considera un ciclo di Carnot di un gas ideale compreso tra due isoterme reversibili alle temperature θ_1 e θ_2 e due adiabatiche reversibili, è facile verificare che $|Q_1|/|Q_2| = \theta_1/\theta_2$, da cui si ricava $T_1/T_2 = \theta_1/\theta_2$.

(?) Si dimostri esplicitamente la relazione $|Q_1|/|Q_2| = \theta_1/\theta_2$ per il ciclo di Carnot di un gas ideale.

Essendo indipendente dalla sostanza termometrica, la scala assoluta ha validità universale.

Sfruttando la relazione $T_f/T_c = |Q_f|/|Q_c|$, il rendimento di un ciclo di Carnot può essere espresso in modo semplice in funzione delle temperature termodinamiche assolute dei due serbatoi. Per il ciclo termico, il ciclo frigorifero e la pompa di calore si ha, rispettivamente,

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}, \quad \omega_{\text{fri}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}, \quad \omega_{\text{cal}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}. \quad (4.17)$$

Si tenga comunque presente che le espressioni della (4.17) si riferiscono alla situazione ideale del ciclo di Carnot (per definizione reversibile) e rappresentano quindi valori limite (si parla di rendimenti termici ideali). Nei casi reali i valori ottenibili possono essere anche sensibilmente minori.

4.3.4 Teorema di Carnot e cicli irreversibili

Il teorema di Carnot può essere esteso al confronto tra cicli reversibili e cicli non reversibili che operano tra due sole temperature T_c e T_f .

Tra tutti i possibili cicli che operano tra due serbatoi termici (a temperature T_c e T_f), i cicli non reversibili hanno rendimento inferiore a quello dei cicli reversibili.

La dimostrazione si fa considerando due cicli A e B operanti tra gli stessi due serbatoi, con A irreversibile e B reversibile. Supponiamo per assurdo che il ciclo irreversibile A abbia rendimento maggiore del ciclo reversibile B ($\eta_A > \eta_B$). Poiché B è per ipotesi reversibile, lo si può far girare a rovescio. È facile vedere che il dispositivo risultante violerebbe il Secondo Principio.

La (4.17) va quindi generalizzata, sostituendo il segno $=$ (valido solo per le trasformazioni reversibili) con il segno $\leq$.

Motore termico.

Per un motore termico il rendimento termodinamico η è limitato superiormente dalla relazione

$$\eta = \frac{|W_{\text{utile}}|}{|Q_{\text{in}}|} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}. \quad (4.18)$$

Poiché T_f è tipicamente la temperatura ambiente, il rendimento η può essere aumentato solo aumentando la temperatura della sorgente calda T_c .

(?) Si ponga $T_f = 293 \text{ K}$ e si grafichi η_{max} in funzione di T_c .

Esempio: In un motore a combustione interna si possono raggiungere temperature dell'ordine di $T_f \simeq 3000 \text{ K}$. Il rendimento ideale di un ciclo di Carnot è pertanto $\simeq 0.92$. Un motore reale non scambia però calore con due soli serbatoi; ad esempio, un motore a benzina è generalmente approssimato dal ciclo di Otto, costituito da due trasformazioni adiabatiche e due trasformazioni isocore (a volume costante); il ciclo reale è comunque diverso anche dal ciclo ideale di Otto. Tenendo conto degli attriti meccanici e di altri vincoli di natura chimica, il rendimento tipico reale di un motore a benzina non supera generalmente il valore 0.3.

Ciclo frigorifero.

Per un ciclo frigorifero l'efficienza è limitata superiormente dalla relazione

$$\omega_{\text{fri}} = \frac{|Q_{\text{in}}|}{|W_{\text{ass}}|} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}. \quad (4.19)$$

Esempio 1: Per i frigoriferi domestici generalmente $T_c \simeq 293$ K (temperatura ambiente). Supponiamo che il frigorifero debba mantenere un freezer alla temperatura $T_f = 253$ ($\simeq -20^\circ$ Celsius): l'efficienza massima ideale è $\omega_{\text{fri}} \simeq 6.3$; l'efficienza reale è inferiore, a causa degli attriti meccanici del motore e del compressore nonché delle perdite di isolamento termico. L'efficienza di un frigorifero si riduce man mano che si riduce la temperatura T_f del sistema da raffreddare. Questo fatto rende problematico il raggiungimento di temperature molto basse (come vedremo più in dettaglio nel Cap. 19).

Esempio 2: Per i condizionatori ambientali generalmente $T_f \simeq 293$ K (temperatura ambiente). Supponiamo che la temperatura esterna sia $T_c = 303$ K: l'efficienza massima ideale è $\omega_{\text{fri}} \simeq 29$; l'efficienza reale è inferiore, a causa degli attriti meccanici e delle perdite di isolamento termico.

- (?) Si ponga $T_c = 293$ K (temperatura ambiente) e si grafichi l'efficienza massima ω_{fri} di una macchina frigorifera in funzione di T_f . Quanto vale l'efficienza massima per $T_f = 1$ K ? e per $T_f = 0.1$ K ?
- (?) Si ponga $T_f = 293$ K (temperatura ambiente) e si grafichi l'efficienza massima ω_{fri} di un condizionatore ambientale in funzione della temperatura esterna T_c .

Pompa di calore.

Per una *pompa di calore* il coefficiente di prestazione (generalmente indicato con l'acronimo COP = Coefficient Of Performance) è limitato superiormente dalla relazione

$$\text{COP} = \omega_{\text{cal}} = \frac{|Q_{\text{out}}|}{|W_{\text{ass}}|} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}. \quad (4.20)$$

Esempio: Per le pompe di calore usate come impianti di riscaldamento ambientale, W_{ass} è l'energia elettrica assorbita dalla rete di distribuzione o da pannelli fotovoltaici. Per esprimere il coefficiente di prestazione di una pompa di calore aria-acqua si assume convenzionalmente una temperatura esterna dell'aria $T_f = 7^\circ$ Celsius ($\simeq 280$ K). Per un impianto di riscaldamento a pavimento, la temperatura di mandata dell'acqua calda è tipicamente $T_c = 35^\circ$ Celsius ($\simeq 308$ K); il coefficiente massimo ideale di prestazione è $\omega_{\text{cal}} \simeq 11$; il coefficiente reale è inferiore, a causa degli attriti meccanici e delle perdite di isolamento termico; valori misurati di COP possono arrivare attualmente intorno a 4. Per un impianto di riscaldamento a termosifoni, la temperatura di mandata dell'acqua calda è tipicamente $T_c = 65^\circ$ Celsius ($\simeq 338$ K).

- (?) Si ponga la temperatura dell'ambiente da riscaldare al valore $T_c = 293$ K e si grafichi il coefficiente di prestazione massimo ω_{cal} in funzione della temperatura esterna T_f .

4.3.5 Commenti importanti

A

Per motivi storici e didattici il teorema di Carnot è generalmente illustrato dagli esempi dei motori termici, in cui il lavoro W è puramente meccanico, e delle macchine frigorifere, in cui il lavoro W è tipicamente di natura elettrica.

Va tenuto presente che il teorema di Carnot ha validità generale, indipendentemente dal tipo di sistema che subisce la trasformazione ciclica e quindi dalla natura del lavoro W , che può essere di qualsiasi tipo, ad esempio lavoro di magnetizzazione, di polarizzazione di un dielettrico, di deformazione di una sostanza elastica, etc.

B

Come abbiamo visto in questo § 4.3 e come vedremo nel prossimo § 4.4, il teorema di Carnot riveste un ruolo fondamentale nello sviluppo storico dei principi della Termodinamica, nella definizione delle grandezze temperatura ed entropia e nella determinazione dei limiti di efficienza dei processi termodinamici.

Nella realtà, tuttavia, un ciclo di Carnot, composto da quattro trasformazioni reversibili, non è praticamente realizzabile. Supponendo che fosse possibile eliminare gli attriti meccanici, rimane comunque un problema di fondo per la realizzazione pratica di un ciclo di Carnot. Le due trasformazioni isoterme richiedono uno scambio reversibile di calore tra il sistema ciclico e i due serbatoi; lo scambio reversibile di calore richiede a sua volta che la differenza di temperatura tra sistema e serbatoi sia trascurabile. Ma la velocità di trasferimento del calore dipende dalla differenza di temperatura; quanto più si riescono ad approssimare le condizioni di reversibilità, tanto più lenti sono il trasferimento di calore e la produzione di lavoro, ovvero tanto più bassa è la potenza erogata.

4.4 Teorema di Clausius.

Le conclusioni del teorema di Carnot furono ulteriormente sviluppate e generalizzate da Clausius fino ad arrivare all'introduzione di una nuova grandezza termodinamica, chiamata *entropia*, che da un lato rappresenta una nuova funzione di stato adatta a caratterizzare lo stato termodinamico di un sistema, dall'altro consente di misurare il grado di irreversibilità delle trasformazioni termodinamiche.

Per comprendere il significato della teoria di Clausius è utile partire dal caso semplice dei cicli operanti tra due sole temperature (§ 4.4.1), per poi passare al caso generale (§ 4.4.2).

4.4.1 Teorema di Clausius, caso particolare

Fissiamo l'attenzione su dispositivi ciclici operanti tra due soli serbatoi, alle temperature rispettivamente T_1 e T_2 , con $T_1 < T_2$.

Cicli reversibili

Consideriamo prima un ciclo di Carnot, per definizione reversibile (Fig. 4.3, a sinistra, dove è rappresentato un ciclo motore).

Come conseguenza del teorema di Carnot, abbiamo in precedenza introdotto la temperatura termodinamica assoluta T (eq. 4.16), definita in modo tale che

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{|Q_1^{\text{rev}}|}{|Q_2^{\text{rev}}|}. \quad (4.21)$$

Dalla (4.21) è immediato ottenere

$$\frac{|Q_1^{\text{rev}}|}{T_1} = \frac{|Q_2^{\text{rev}}|}{T_2}. \quad (4.22)$$

Mentre le quantità di calore $|Q_1^{\text{rev}}|$ e $|Q_2^{\text{rev}}|$ sono diverse (Fig. 4.3, a sinistra), la (4.22) mostra che la quantità $|Q^{\text{rev}}|/T$ rimane invariata (Fig. 4.3, al centro).

Poiché stiamo considerando un ciclo reversibile, il sistema ciclico assorbe e cede calore alle medesime temperature dei due serbatoi, rispettivamente T_2 e T_1 .

Se fissiamo l'attenzione solo sul dispositivo ciclico e teniamo in conto il segno delle quantità di calore (positivo se in ingresso, negativo se in uscita dal dispositivo che subisce la trasformazione ciclica), poiché Q_1^{rev} e Q_2^{rev} hanno segni opposti, dalla (4.22) si ottiene

$$\frac{Q_1^{\text{rev}}}{T_1} + \frac{Q_2^{\text{rev}}}{T_2} = 0 \quad (\text{ciclo reversibile}). \quad (4.23)$$

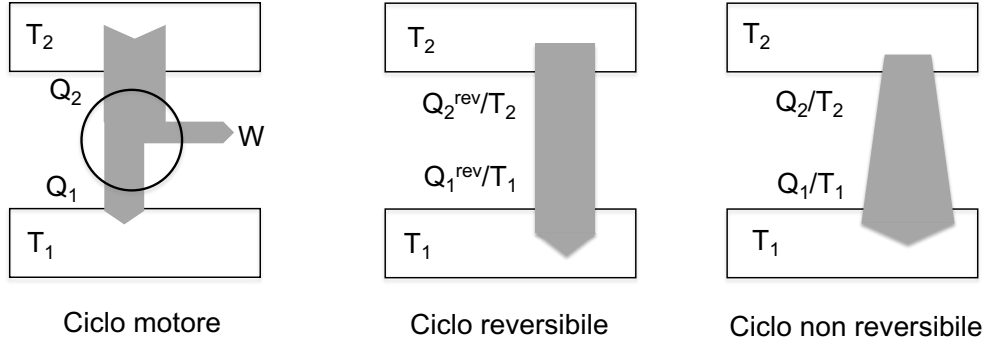


Figura 4.3: Schema a supporto del caso particolare di un ciclo operante tra due soli serbatoi.

A termine di ogni ciclo la somma algebrica delle quantità di calore scambiate divise per le temperature alle quali sono state scambiate si annulla.

Poiché stiamo considerando cicli reversibili, le medesime considerazioni valgono anche per i cicli frigoriferi.

Se fissiamo l'attenzione sui due serbatoi, possiamo dire che durante un ciclo la quantità $|Q|/T$ viene trasferita invariata dal serbatoio caldo al serbatoio freddo (Fig. 4.3, al centro).

Cicli irreversibili

Passiamo a trattare ora i cicli irreversibili, e confrontiamo il loro comportamento con quello dei cicli reversibili visti sopra. Dobbiamo ora distinguere i cicli motori dai cicli frigoriferi.

Consideriamo prima un *ciclo motore non reversibile* e supponiamo che la quantità di calore Q_2 assorbita dal serbatoio caldo sia uguale alla quantità di calore Q_2^{rev} del motore reversibile. Come abbiamo visto sopra, per il teorema di Carnot il rendimento η di un motore irreversibile che lavora tra due date temperature è minore del rendimento di un ciclo reversibile che lavori tra le stesse temperature, $\eta_{\text{irr}} < \eta_{\text{rev}}$. È facile pertanto vedere che deve essere (Fig. 4.3, a destra)

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} > \frac{|Q_1^{\text{rev}}|}{|Q_2^{\text{rev}}|} = \frac{T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_1|}{T_1} > \frac{|Q_2|}{T_2}. \quad (\text{per i serbatoi}) \quad (4.24)$$

Consideriamo ora un *ciclo frigorifero non reversibile*, e supponiamo che la quantità di calore assorbita dal serbatoio freddo Q_1 sia uguale alla quantità di calore Q_1^{rev} del frigorifero reversibile. Sempre per il teorema di Carnot, l'efficienza di un frigorifero irreversibile che lavora tra due temperature è minore dell'efficienza di un frigorifero reversibile che lavori tra le stesse temperature, $\omega_{\text{irr}} < \omega_{\text{rev}}$. È facile pertanto vedere che deve essere

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} < \frac{|Q_1^{\text{rev}}|}{|Q_2^{\text{rev}}|} = \frac{T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_1|}{T_1} < \frac{|Q_2|}{T_2}. \quad (\text{per i serbatoi}) \quad (4.25)$$

È bene ricordare che, poiché stiamo considerando cicli irreversibili, le temperature T che compaiono nelle (4.24) e (4.25) sono le temperature dei due serbatoi (solo per trasformazioni reversibili le temperature del dispositivo ciclico nelle sue diverse trasformazioni sono uguali a quelle dei serbatoi).

Se fissiamo l'attenzione solo sul dispositivo ciclico e teniamo in conto i segni delle quantità di calore (che sono opposti sia nel caso del ciclo motore che del ciclo frigorifero), dalle (4.24) e (4.25) si ottiene l'importante relazione

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (\text{per la macchina ciclica irreversibile}), \quad (4.26)$$

dove le temperature sono quelle dei serbatoi. Ciò significa che, al termine di ogni ciclo, la somma algebrica delle quantità di calore scambiate divise per le temperature dei serbatoi con i quali il sistema ciclico viene a contatto è sempre negativa.

Al termine di un ciclo, il dispositivo ciclico (motore o frigorifero) ritorna al suo stato termodinamico iniziale. La quantità $|Q|/T$ aumenta nel passaggio da un serbatoio all'altro (Fig. 4.3, a destra).

Riprenderemo più avanti questo caso particolare del dispositivo ciclico operante tra due soli serbatoi, una volta introdotta la funzione di stato entropia e chiarito il suo comportamento nel caso delle trasformazioni irreversibili (§ 4.5.3).

4.4.2 Teorema di Clausius, caso generale

L'uguaglianza (4.23) per i cicli reversibili e la disuguaglianza (4.26) per i cicli irreversibili operanti tra due soli serbatoi possono essere generalizzate al caso di un sistema termodinamico che subisce una qualsiasi trasformazione ciclica, scambiando calore con l'ambiente circostante a differenti possibili temperature.

Consideriamo inizialmente un sistema M interagente con un numero finito di altri sistemi, assimilabili a serbatoi di capacità termica infinita. Indichiamo con Q_i la quantità di calore scambiata dal sistema M con il serbatoio i -mo alla temperatura T_i . Ricordiamo che Q_i è positivo o negativo a seconda che il sistema M assorba o ceda calore.

Come conseguenza del Secondo Principio, si dimostra (vedi più sotto) che le (4.23) e (4.26) si generalizzano come

$$\bigcirc \sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0, \quad (4.27)$$

dove il simbolo $\bigcirc$ indica una sommatoria su una trasformazione ciclica. Il segno $=$ vale solo se la trasformazione ciclica è reversibile. Si tenga ben presente che nella (4.27) T_i indica la temperatura del serbatoio i -mo. Solo se la trasformazione è reversibile T_i è anche temperatura del sistema.

La (4.27) può essere ulteriormente generalizzata al caso continuo, in cui realisticamente il sistema M scambia quantità infinitesime di calore dQ a temperature differenti con l'ambiente circostante:

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right) \leq 0. \quad (4.28)$$

Come sempre, il simbolo $\oint$ indica l'integrale su un cammino chiuso. Anche nella (4.28) il segno $=$ vale solo se la trasformazione ciclica è reversibile. E anche nella (4.28) T indica la temperatura della parte di ambiente da cui il sistema assorbe la quantità di calore dQ . Solo se la trasformazione è reversibile T è anche temperatura del sistema.

Dimostrazione del teorema di Clausius

Consideriamo un sistema M che subisce una trasformazione ciclica, reversibile o irreversibile. Durante la trasformazione ciclica il sistema scambia calore con una sequenza di serbatoi a temperature $T_1, T_2, \dots, T_N$ (Fig. 4.4). Indichiamo con Q_i il calore scambiato con il serbatoio alla temperatura T_i ; Q_i sarà positivo o negativo a seconda che sia entrante in M o uscente da M .

Poiché siamo interessati a generalizzare le relazioni (4.23) e (4.26), vogliamo verificare il segno dell'espressione

$$\bigcirc \sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right). \quad (4.29)$$

Allo scopo, introduciamo un sistema ausiliario, costituito da un serbatoio a temperatura T_0 collegato a ciascuno dei serbatoi T_i da un ciclo di Carnot (per definizione reversibile). Dimensioniamo e facciamo funzionare i cicli ausiliari di Carnot in modo che restituiscano o assorbano da ciascuno dei serbatoi T_i esattamente la quantità di calore Q_i ceduta o acquistata dal sistema M .

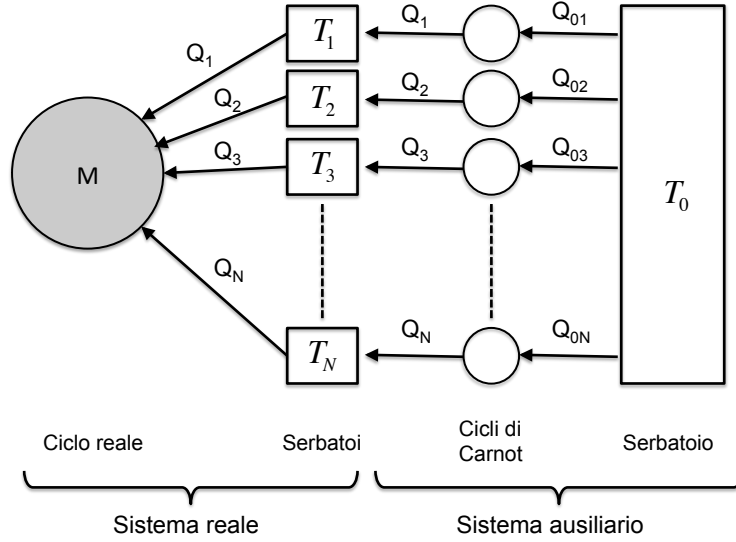


Figura 4.4: Schema a supporto della dimostrazione del teorema di Clausius nel caso discreto in cui il sistema M scambia calore con un numero finito N di serbatoi a diverse temperature T_i .

Sfruttando per ognuno dei cicli di Carnot la proprietà (4.23), e tenendo opportunamente conto dei segni, si può collegare la quantità totale di calore Q_0 che i cicli di Carnot assorbono dal serbatoio T_0 alle quantità di calore Q_i assorbite dal sistema M :

$$Q_0 = \sum_i Q_{0i} = T_0 \sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right), \quad (4.30)$$

(dove si è omissso per brevità il simbolo $\bigcirc$ sulle sommatorie).

Considerando ora il sistema globale (reale + ausiliario), il risultato globale dell'insieme di trasformazioni cicliche è

- lo scambio netto della quantità di calore Q_0 con un solo serbatoio a temperatura T_0 (i serbatoi T_i sono stati tutti ripristinati allo stato iniziale),
- lo scambio di una quantità totale di lavoro W , somma algebrica dei lavori subiti dal sistema M e dai singoli cicli di Carnot.

Tenendo conto del Primo Principio (l'energia interna non varia nella trasformazione ciclica globale) e della (4.30) si ha

$$\Delta U = Q_0 + W = 0 \quad \Rightarrow \quad T_0 \sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) + W = 0. \quad (4.31)$$

Per il Secondo Principio deve essere $W \geq 0$ (il lavoro netto è fatto *sul* sistema). Infatti, se fosse $W < 0$, si avrebbe un sistema che globalmente produce lavoro a spese di calore estratto da un solo serbatoio. Pertanto, imponendo $W \geq 0$ nella (4.31), si ottiene la (4.27):

$$\bigcirc \sum_i \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0. \quad (4.32)$$

L'artificio dei serbatoi T_i a capacità termica infinita (cioè che non cambiano la temperatura a seguito degli scambi di calore) può essere superato scomponendo le quantità finite di calore Q_i in somme di quantità infinitesime dQ , per cui la sommatoria della (4.32) si trasforma nell'integrale della (4.28):

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right) \leq 0. \quad (4.33)$$

Se il ciclo subito dal sistema M è *reversibile*, allora la (4.33) deve valere anche se tutte le quantità di calore cambiano di segno. Deve pertanto essere

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right) = 0 \quad (\text{per ciclo reversibile.}) \quad (4.34)$$

Se il ciclo è reversibile, le temperature che compaiono nella (4.34) si riferiscono anche al sistema oltre che ai serbatoi.

4.5 Entropia.

Una conseguenza fondamentale del teorema di Clausius è la possibilità di introdurre una nuova funzione di stato.

4.5.1 Uguaglianza di Clausius. La funzione di stato entropia

Consideriamo con più attenzione il caso ideale del *ciclo reversibile*. Riscriviamo la (4.34)

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = 0 \quad (4.35)$$

e ricordiamo che T rappresenta qui la temperatura del sistema, perché in ogni trasformazione elementare che compone un ciclo reversibile la temperatura del sistema è uguale a quella del serbatoio.

Come conseguenza della (4.35), dati due qualsiasi stati A e B di un sistema termodinamico, l'integrale

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

dipende solo dagli stati iniziale e finale A e B e non dagli stati intermedi. È pertanto possibile definire una nuova funzione di stato, chiamata *entropia* e generalmente indicata con la lettera S , la cui variazione nel passare dallo stato A allo stato B è data da

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}. \quad (4.36)$$

Poiché l'entropia è funzione di stato, esiste il suo differenziale

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (4.37)$$

Si noti che mentre dQ non è un differenziale esatto, il rapporto $dS = dQ/T$ invece lo è.

Dimensionalmente l'entropia è il rapporto tra un'energia (calore) e una temperatura: l'unità di misura dell'entropia è perciò il *joule su kelvin* (JK^{-1}). Si noti che l'entropia, come l'energia, è definita dalla (4.36) a meno di una costante additiva. Attribuito arbitrariamente un valore all'entropia di un sistema in un qualsiasi stato A , l'entropia del sistema in tutti gli altri stati è univocamente definita dalla (4.36).

Nota 1: Non può sfuggire l'analogia formale tra il procedimento con cui abbiamo qui introdotto la funzione di stato entropia e il procedimento con cui in Meccanica viene introdotto il concetto di energia potenziale nei sistemi conservativi.

Come è noto, una forza $\vec{F}$ è detta conservativa se per qualsiasi percorso chiuso $\oint \vec{F} \cdot d\vec{r} = 0$. Come conseguenza, il lavoro meccanico della forza per uno spostamento da un punto A ad un punto B non dipende dal cammino e può quindi essere espresso come variazione della funzione energia potenziale, $W = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{r} = -\Delta E_p$.

Nota 2: Il termine "entropia" deriva dalle parole greche *en*=dentro e *tropè*=cambiamento, rivolgimento.

Esempio: Tenendo conto del Primo Principio, il differenziale dell'entropia può essere espresso come

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (4.38)$$

Consideriamo un *gas ideale mono-atomico*, per il quale valgono le equazioni di stato termica e calorica (2.3) e (3.5). Sostituendo nella (4.38) le espressioni di dU e dV desunte dalle equazioni di stato, si trova facilmente

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

da cui, per integrazione, si ottiene la variazione finita

$$\Delta S = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T}{T_{\text{ref}}} + nR \ln \frac{V}{V_{\text{ref}}}$$

dove T_{ref} e V_{ref} sono valori arbitrari di riferimento per la temperatura e il volume del gas ideale. Se si attribuisce un valore arbitrario S_{ref} all'entropia in corrispondenza di T_{ref} e V_{ref} , l'entropia S può essere espressa in funzione delle coordinate T e V come

$$S(T, V) = S_{\text{ref}} + \frac{3}{2} nR \ln T + nR \ln V.$$

Si può verificare facilmente che in funzione delle coordinate T e p l'espressione dell'entropia per il gas ideale mono-atomico diviene

$$S(T, p) = S_{\text{ref}} + \frac{5}{2} nR \ln T - nR \ln p,$$

dove ora S_{ref} si riferisce ai valori di riferimento T_{ref} e p_{ref} del gas ideale.

4.5.2 L'entropia come coordinata termodinamica

Vogliamo ora cercare di capire qual è l'importanza dell'aver introdotto la nuova funzione di stato entropia S . Innanzitutto osserviamo che l'entropia, essendo una funzione di stato, può essere utilizzata come coordinata termodinamica per caratterizzare lo stato termodinamico di un sistema.

A titolo di esempio, consideriamo un sistema semplice, costituito da una sostanza omogenea, priva di proprietà magnetiche o dielettriche. Lo stato termodinamico di un sistema semplice può essere individuato indifferentemente dal valore di due coordinate termodinamiche, ad esempio pressione e volume pV , oppure temperatura e volume TV , oppure pressione e temperatura pT . Vedremo nella Parte II come la scelta più opportuna delle coordinate dipenda dal tipo di fenomeno che si vuole descrivere. Vedremo anche che per sistemi non semplici è necessario utilizzare più di una coppia di variabili termodinamiche.

Come conseguenza del Primo e del Secondo Principio abbiamo introdotto due nuove funzioni di stato, rispettivamente l'energia interna U e l'entropia S , entrambe definite a meno di una costante additiva arbitraria. Essendo funzioni di stato, anche l'energia interna U e l'entropia S possono essere utilizzate come coordinate termodinamiche, il cui valore assoluto si intende riferito ad un arbitrario stato di riferimento. Lo stato termodinamico di un sistema semplice può pertanto essere individuato anche da coppie di coordinate del tipo UV oppure ST .

L'utilizzo dell'energia interna U e dell'entropia S come coordinate termodinamiche sarà largamente sfruttato nell'impostazione assiomatica della Termodinamica che affronteremo nella Parte II.

Come vedremo, la gran parte delle proprietà termodinamiche dipendono da derivate dell'energia o dell'entropia rispetto ad altre coordinate, per cui la costante additiva arbitraria è generalmente ininfluenza.

Conviene a questo punto fare una breve digressione per affrontare il problema della differente comprensibilità intuitiva dei concetti di energia interna e di entropia.

Il concetto di energia interna termodinamica U è reso intuitivo dalla familiarità con l'utilizzazione dell'energia in vari campi della scienza e della tecnica nonché dalla relativa semplicità dell'interpretazione microscopica accennata al § 3.3.

Molto meno immediata è la comprensione del significato dell'entropia. La sua introduzione come conseguenza del teorema di Clausius può assumere inizialmente un carattere puramente matematico. Il significato fisico dell'entropia apparirà via via più chiaro man mano che ne considereremo

l'utilizzazione in ambiti concreti. Una comprensione intuitiva soddisfacente dell'entropia sarà però possibile solo quando ne potremo chiarire il significato statistico microscopico nella Parte III.

Vogliamo per ora iniziare a chiarire il ruolo dell'entropia S come coordinata termodinamica considerando due importanti applicazioni.

Trasformazioni adiabatiche reversibili

In qualsiasi trasformazione *adiabatica reversibile* l'integrale $\int (dQ/T)$ è nullo (in quanto $dQ = 0$) e pertanto l'entropia rimane costante, $\Delta S = 0$. Un'adiabatica reversibile è pertanto una trasformazione *isoentropica*.

È interessante considerare in particolare il *ciclo di Carnot*. Come abbiamo visto, esso è costituito per definizione da due isoterme reversibili e due adiabatiche reversibili. Se utilizziamo come coordinate termodinamiche T e S (temperatura ed entropia), nel piano TS il grafico del ciclo di Carnot ha la stessa semplice forma rettangolare per qualsiasi sistema (Fig. 4.5).

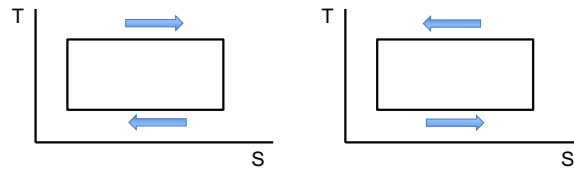


Figura 4.5: Rappresentazione del ciclo di Carnot nel piano TS . A sinistra ciclo motore, a destra ciclo frigorifero.

Calore scambiato reversibilmente

Come abbiamo visto in precedenza (§3.4.1, eq. 3.16), il lavoro di compressione fatto reversibilmente su un sistema può essere espresso come $(dW)_{\text{rev}} = -p dV$.

L'uso della funzione di stato entropia consente di esprimere anche il calore assorbito reversibilmente in forma analoga, invertendo la (4.37): $(dQ)_{\text{rev}} = T dS$.

Come abbiamo visto al Capitolo 3, la forma generale del Primo Principio è simmetrica rispetto a calore e lavoro sia nella forma infinitesima che nella forma finita:

$$dU = dQ + dW, \quad \Delta U = Q + W \quad (\text{sempre}) \quad (4.39)$$

Vediamo ora che l'introduzione della funzione di stato entropia consente di esprimere il Primo Principio, per le trasformazioni reversibili, in forma differenziale ancora simmetrica rispetto a calore e lavoro:

$$dU = T dS - p dV, \quad \Delta U = \int_i^f T dS - \int_i^f p dV \quad (\text{trasf. reversibili}) \quad (4.40)$$

4.5.3 Entropia e processi irreversibili

Una seconda conseguenza del teorema di Clausius è la possibilità di utilizzare la funzione di stato entropia S per misurare il *grado di irreversibilità* di una trasformazione termodinamica.

La disuguaglianza di Clausius (4.28) riguarda le trasformazioni cicliche. Una volta introdotta la funzione di stato entropia, possiamo ricavare dalla disuguaglianza di Clausius un'importante relazione che riguarda qualsiasi trasformazione ciclica.

Consideriamo una trasformazione qualsiasi che collega due stati di equilibrio, iniziale i e finale f , di un sistema ($i \rightarrow f$) e una seconda trasformazione, questa sicuramente reversibile, che riporta il sistema allo stato iniziale ($f \rightarrow i$).

L'integrale di ciclo della (4.28) può essere decomposto nella somma di due integrali:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dQ}{T} + \int_f^i \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \leq 0. \quad (4.41)$$

Si tenga sempre presente che nel primo integrale ($i \rightarrow f$) la temperatura T si riferisce all'ambiente circostante il sistema; solo nelle trasformazioni reversibili la temperatura del sistema è uguale a quella dell'ambiente.

Il secondo integrale ($f \rightarrow i$) può essere sostituito facendo uso della definizione di variazione di entropia (4.36), ottenendo infine per la generica trasformazione $i \rightarrow f$

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} \leq S(f) - S(i) = \Delta S. \quad (4.42)$$

Si noti che, poiché l'entropia è funzione di stato, la variazione ΔS di entropia di un sistema durante una trasformazione da uno stato iniziale i ad uno stato finale f non dipende dal tipo di trasformazione (reversibile o irreversibile) né dagli stati intermedi.

Per calcolare la variazione di entropia $\Delta S = S(f) - S(i)$ è necessario riferirsi ad una qualsiasi trasformazione *reversibile* che colleghi lo stato iniziale i allo stato finale f del sistema, e su di essa eseguire l'integrale $\int (dQ/T)_{\text{rev}}$ (dove T è la temperatura del sistema).

Processi irreversibili nei sistemi isolati

Una conseguenza molto importante della relazione (4.42) si ha quando il sistema è *isolato*, per cui non può scambiare né calore né lavoro con l'ambiente circostante. In tal caso, poiché $dQ = 0$, l'integrale a sinistra nella (4.42) si annulla, per cui

$$\Delta S = S_f - S_i \geq 0 \quad (\text{sistema isolato}). \quad (4.43)$$

In altri termini, un *sistema isolato* che si trovi inizialmente in uno stato iniziale di equilibrio i può passare ad uno stato finale di equilibrio f solo se è soddisfatta la (4.43), cioè se l'entropia dello stato finale non è inferiore all'entropia dello stato iniziale.

Se la trasformazione $i \rightarrow f$ è *reversibile*, l'entropia non può diminuire neppure per la trasformazione contraria $f \rightarrow i$, per cui:

$$\Delta S = S_f - S_i = 0 \quad (\text{sist. isolato, trasf. reversibile}). \quad (4.44)$$

Poiché tutti i processi naturali sono irreversibili, la (4.43) implica che l'entropia dei sistemi isolati non può diminuire a seguito di qualsiasi trasformazione spontanea. Può solo aumentare, o al più rimanere costante. Questa affermazione rappresenta la *legge di aumento dell'entropia nei sistemi isolati*.

Per un *sistema non isolato*, la variazione di entropia può essere positiva, nulla o negativa, a seconda della trasformazione. L'insieme costituito dal sistema e dal suo ambiente è invece un sistema isolato, per cui, per una trasformazione spontanea (irreversibile), vale la relazione globale

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0. \quad (4.45)$$

L'insieme costituito da un sistema termodinamico e dal suo ambiente viene spesso convenzionalmente indicato come "universo".

Esempio 1: Ritorniamo al caso delle trasformazioni cicliche operanti tra due serbatoi, affrontato in modo introduttivo al § 4.4.1, per usarlo come esempio di comportamento dell'entropia nel caso di trasformazioni irreversibili.

Per fissare le idee, ci riferiamo al ciclo irreversibile motore. Possiamo considerare l'insieme costituito dal motore ciclico e dai due serbatoi come un sistema isolato. L'entropia del sistema isolato è la somma delle entropie del motore ciclico e dei due serbatoi.

Consideriamo una trasformazione corrispondente ad un intero ciclo del motore. Al termine del

ciclo irreversibile, il motore ritorna al suo stato termodinamico iniziale, sicché la sua entropia, che è funzione di stato, ritorna al valore iniziale, $\Delta S_{\text{motore}} = 0$. Si faccia attenzione che la (4.26) non ha rilevanza per la misurazione della variazione di entropia, che, a norma della (4.36), richiede di considerare il calore scambiato reversibilmente.

I serbatoi mantengono per definizione costanti le rispettive temperature, grazie alle loro elevate capacità termiche. Le variazioni di entropia possono comunque venire calcolate dai rapporti Q/T . È facile verificare che nel caso del ciclo motore irreversibile la variazione totale di entropia dei due serbatoi è positiva, $\Delta S_{\text{serb}} > 0$ (Fig. 4.3, a destra).

Esempio 2: Consideriamo ancora il ciclo motore operante tra due serbatoi, ma imponiamo ora che il rendimento del motore si annulli, $\eta = 0$. In altri termini, tutto il calore emesso dal serbatoio caldo viene ceduto al serbatoio freddo. La situazione corrisponde al passaggio irreversibile di una quantità di calore $|Q|$ da un corpo a temperatura T_2 ad un corpo a temperatura $T_1 < T_2$. È immediato verificare che $\Delta S = -Q/T_2 + Q/T_1 > 0$.

Esempio 3: Un esempio istruttivo di processo irreversibile è l'espansione libera adiabatica di un gas ideale.

Consideriamo un recipiente termicamente isolato, di volume totale V , diviso in due parti uguali da una parete fissa. Una delle due parti, di volume $V/2$, è riempita da una mole di gas ideale alla pressione p , l'altra è vuota. Ad un certo istante la parete di separazione viene rimossa e il gas si espande occupando tutto il volume V a disposizione. È facile verificare che il processo è irreversibile.

Durante l'espansione, il gas non scambia né calore né lavoro con l'ambiente: per il Primo Principio, l'energia interna dello stato iniziale è uguale all'energia interna dello stato finale. Poiché il gas è ideale, anche la temperatura iniziale è uguale alla temperatura finale.

Per calcolare la variazione di entropia ΔS_{fi} tra lo stato iniziale i di equilibrio e lo stato finale f di equilibrio, è necessario calcolare l'integrale di dQ/T lungo una qualsiasi trasformazione *reversibile* che colleghi i due stati. Poiché gli stati finale e iniziale hanno la stessa temperatura, è conveniente scegliere la trasformazione isoterma reversibile tra lo stato iniziale $(V/2, p)$ e lo stato finale $(V, p/2)$. È facile verificare che $\Delta S_{fi} = R \ln 2 > 0$, dove R è la costante universale dei gas.

Nota: Il lettore attento potrebbe chiedersi come è possibile che un sistema *isolato* che si trovi inizialmente in uno stato di *equilibrio* possa subire una trasformazione verso uno diverso stato di equilibrio finale. In altri termini, come è possibile che un sistema isolato esca da uno stato di equilibrio? Il problema verrà affrontato e chiarito in modo rigoroso nel Cap. 5, all'inizio della Parte II.

4.5.4 Aumento dell'entropia e degrado dell'energia

Come abbiamo visto nel Cap. 3, il Primo Principio della Termodinamica impone un vincolo alle trasformazioni termodinamiche: in un sistema termodinamico isolato sono possibili solo quelle trasformazioni per le quali l'energia interna si conserva, $\Delta U = 0$.

Il Secondo Principio della Termodinamica impone un vincolo ulteriore: in un sistema termodinamico isolato sono possibili solo le trasformazioni per le quali l'entropia non diminuisce. Per le trasformazioni ideali reversibili, l'entropia di un sistema termodinamico isolato si conserva; per le trasformazioni reali irreversibili l'entropia di un sistema termodinamico isolato aumenta. La legge di aumento dell'entropia nei sistemi termodinamici isolati costituisce un criterio generale di evoluzione dei processi fisici.

All'aumento di entropia di un sistema isolato è associato un *degrado dell'energia*, cioè una riduzione irreversibile della possibilità di ottenere lavoro utile.

Consideriamo la trasformazione di un sistema termodinamico isolato da uno stato iniziale i ad uno stato finale f . Il *lavoro perduto* W_p , cioè la differenza tra:

- il lavoro che si sarebbe potuto ottenere se la trasformazione $i \rightarrow f$ fosse stata fatta in modo perfettamente reversibile, e
- il lavoro ottenuto dalla trasformazione reale irreversibile,

è

$$W_p = W_{\text{rev}} - W_{\text{irr}} = T_0 \Delta S, \quad (4.46)$$

dove T_0 è la temperatura più bassa a disposizione, ΔS è la variazione di entropia del sistema isolato.

Esempio: È interessante verificare la validità della (4.46) per il caso particolarmente semplice considerato al § 4.4.1, Fig 4.3. Abbiamo due serbatoi, a temperature rispettivamente T_2 e T_1 , con $T_2 > T_1$. Il trasferimento diretto di una quantità di calore Q dal serbatoio caldo a quello freddo è un processo irreversibile. Come abbiamo visto poco sopra, l'aumento di entropia è $\Delta S = -Q/T_2 + Q/T_1 = Q(T_2 - T_1)/T_1 T_2$. Possiamo in alternativa immettere il calore Q emesso dal serbatoio caldo in un ciclo motore di Carnot (reversibile), ottenendo un lavoro $W = Q(1 - T_1/T_2)$. È immediato vedere che il $W = T_1 \Delta S$.

Il calore Q ceduto al serbatoio freddo nel processo irreversibile non può più essere utilizzato per ottenere lavoro, a meno di non disporre di un altro serbatoio a temperatura inferiore a T_1 .

Una dimostrazione generale della (4.46) è piuttosto complicata. Allo scopo possiamo ragionare come segue.

Consideriamo l'insieme costituito da un dato sistema e dal suo ambiente. Il sistema isolato (l'“universo”) è in questo caso costituito dall'insieme sistema+ambiente.

A seguito di una trasformazione irreversibile dallo stato iniziale i allo stato finale f , il sistema scambia calore e lavoro con il suo ambiente e l'entropia dell'insieme aumenta di un valore $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = S_f - S_i > 0$.

Vogliamo ora far avvenire la stessa trasformazione $i \rightarrow f$ in modo reversibile. Allo scopo utilizziamo un nuovo ambiente ausiliario, collegato ad un serbatoio alla temperatura T_0 più bassa disponibile, in grado di scambiare lavoro e calore con il sistema attraverso opportuni cicli di Carnot.

La variazione di entropia dell'insieme originario è sempre $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = S_f - S_i > 0$, perché gli stati iniziale e finale non sono variati. L'ambiente ausiliario subirà una variazione di entropia uguale e contraria $\Delta S_{\text{aux}} = -\Delta S_{\text{sist}} - \Delta S_{\text{amb}} < 0$, in modo che la variazione totale sia nulla, $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{aux}} = 0$. Il valore negativo di ΔS_{aux} corrisponde ad una cessione di calore Q_{aux} da parte dell'ambiente ausiliario all'insieme originario. Poiché l'insieme originario subisce la medesima trasformazione $i \rightarrow f$ e quindi la medesima variazione di energia interna che nella trasformazione irreversibile, il calore $Q_{\text{aux}} = T_0 \Delta S_{\text{aux}}$ ceduto dall'ambiente ausiliario deve trasformarsi in lavoro, ossia in lavoro che nella trasformazione irreversibile è perduto, $W_p = T_0 (S_f - S_i)$.

Esempio: Un corpo di capacità termica $C = 500 \text{ J K}^{-1}$ alla temperatura iniziale $T_i = 400 \text{ K}$ viene immerso in un ambiente di capacità termica infinita alla temperatura $T_0 = 300 \text{ K}$ e lasciato termalizzare.

Il processo è intrinsecamente irreversibile. Il calore ceduto dal corpo all'ambiente è $Q = C \Delta T = C(T_i - T_0) = 50000 \text{ J}$. Per calcolare le variazioni di entropia, è necessario calcolare gli integrali di $dQ/T = C dT/T$ lungo trasformazioni reversibili che colleghino gli stati iniziale e finale; per il corpo si può considerare una trasformazione isobara reversibile, per l'ambiente è sufficiente il rapporto tra quantità di calore e temperatura costante:

$$\Delta S_{\text{s,irr}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = C \int_{T_i}^{T_0} \frac{dT}{T} + \frac{Q}{T_0} = 22.82 \text{ JK}^{-1} > 0. \quad (4.47)$$

Consideriamo ora invece il raggiungimento dell'equilibrio termico attraverso un processo reversibile. Allo scopo, inseriamo tra il corpo e l'ambiente un motore termico reversibile, cioè un motore di Carnot. Durante il processo, la temperatura del corpo progressivamente diminuisce. Dobbiamo quindi considerare un motore di Carnot che ad ogni ciclo provochi solo variazioni infinitesime di temperatura e progressivamente adegui la temperatura più alta a quella del corpo. Poiché il processo è reversibile, la variazione globale di entropia è nulla, $\Delta S_{\text{rev}} = 0$. Nel bilancio entropico va tenuto conto anche del motore. Ad ogni ciclo infinitesimo, sia il corpo che l'ambiente scambiano calore con il motore in modo reversibile, senza differenze finite di temperatura.

Per ogni ciclo infinitesimo il rendimento è $\eta = 1 - T_0/T$, dove T è la temperatura istantanea

del corpo. Il lavoro per ogni ciclo infinitesimo è $dW = -\eta dQ$, dove dQ è il calore ceduto dal corpo. Integrando dW da T_i a T_0 si trova $W = 6847$ J. È facile verificare che $W = T_0 \Delta S_{\text{irr}}$.

4.6 Considerazioni finali

In questo questo Cap. 4 abbiamo introdotto il Secondo Principio e le sue conseguenze (teoremi di Carnot e di Clausius) facendo riferimento alle trasformazioni cicliche dei sistemi termodinamici, senza preoccuparci della natura dei sistemi stessi. Focalizzando l'attenzione sui sistemi isolati è stato possibile definire la funzione di stato entropia e dimostrare la legge di aumento dell'entropia nei sistemi isolati. Si è anche osservato che l'aumento dell'entropia rappresenta un criterio di evoluzione per i sistemi isolati.

Concludiamo questo capitolo con alcune considerazioni che possono meglio chiarire la rilevanza del Secondo Principio e rappresentano un'introduzione ad alcuni sviluppi dei prossimi capitoli.

4.6.1 Sistemi non isolati

La maggior parte delle applicazioni della Termodinamica riguarda sistemi non isolati: ad esempio, molti fenomeni, come le reazioni chimiche e le transizioni di fase, si svolgono in condizioni di temperatura e pressione costanti; invece i calcoli teorici di natura statistica vengono generalmente eseguiti controllando il volume e la temperatura.

È necessario quindi adattare opportunamente ai sistemi non isolati i risultati fin qui ottenuti per i sistemi isolati, evitando la necessità di estendere la trattazione di un dato sistema includendo il suo ambiente per ottenere un “universo termodinamico” isolato. Ad esempio, come si traduce la legge di aumento dell'entropia nei sistemi isolati per un sistema mantenuto a temperatura e pressione costanti o per un sistema mantenuto a volume e temperatura costanti?

Il problema viene risolto introducendo nuove funzioni termodinamiche, adatte ai diversi casi, e studiando le loro variazioni; le funzioni più importanti sono l'entalpia e le energie libere di Helmholtz e di Gibbs.

Questi argomenti verranno affrontati in modo sistematico nella Parte II, basata su un approccio assiomatico alla Termodinamica, alternativo all'approccio di questa Parte I basato sui cicli.

4.6.2 Significato intuitivo dell'entropia

Il significato delle funzioni di stato temperatura ed energia interna è in genere compreso facilmente, in quanto si tratta di fare riferimento a grandezze accessibili all'esperienza quotidiana (la temperatura, il calore, il lavoro).

Il significato dell'entropia, così come introdotta in termini macroscopici a partire dal teorema di Clausius, è facilmente comprensibile se si fa riferimento ai semplici esempi di trasferimento di calore accennati nel §4.4.1. È invece ben poco intuitivo in molti altri casi, come ad esempio per l'espansione libera adiabatica di un gas ideale descritta in un esempio più sopra, in cui il sistema non scambia calore con l'ambiente, e l'integrale di dQ/T va eseguito lungo una trasformazione reversibile che ben corrisponde a quella reale.

La comprensione del significato dell'entropia è resa più agevole dalla sua interpretazione statistica, che fa riferimento alla struttura microscopica dei sistemi termodinamici, e che verrà affrontata nella Parte III. In particolare, nel Cap. 13, vedremo che per un sistema isolato l'entropia dipende dal numero di stati microscopici che realizzano il suo stato di equilibrio macroscopico. L'aumento di entropia in una trasformazione irreversibile corrisponde all'aumento del numero di stati microscopici accessibili al sistema.

4.6.3 La freccia del tempo

La legge di aumento dell'entropia nei sistemi isolati rappresenta un criterio di evoluzione per i processi naturali, che sono sempre irreversibili. Questa legge ha validità generale, poiché ad ogni

sistema si può sempre aggiungere il suo ambiente in modo da ottenere un sistema isolato (un “universo termodinamico”, che in alcuni casi può coincidere con l'intero Universo).

L'irreversibilità dei processi naturali e l'aumento dell'entropia implicano un verso preferenziale rispetto all'asse dei tempi. I fenomeni macroscopici possono avvenire solo in un verso del tempo, non nel verso opposto.

Un gas può espandersi spontaneamente in un recipiente vuoto, il fenomeno opposto non può avvenire spontaneamente. Il calore può fluire spontaneamente da un corpo caldo ad un corpo freddo, non viceversa. E così via.

Si dice spesso che l'irreversibilità macroscopica stabilisce la “freccia del tempo”.

Il comportamento dei sistemi macroscopici contrasta con il comportamento a livello microscopico.

Le leggi fondamentali di interazione sono infatti invarianti rispetto all'inversione del tempo (con l'eccezione di alcuni fenomeni di interazione nucleare debole).

La connessione tra reversibilità microscopica e irreversibilità macroscopica è un problema ancora non completamente risolto.

4.6.4 Irreversibilità, disordine e degrado dell'energia

Come notato in precedenza, l'irreversibilità dei processi è connessa al degrado dell'energia, cioè alla perdita della possibilità di ottenere lavoro utile.

Il susseguirsi dei processi irreversibili in natura crea un progressivo aumento dell'entropia che corrisponde a un progressivo accumulo di energia immagazzinata a bassa temperatura.

Secondo la Termodinamica Statistica, questo comportamento corrisponde ad un progressiva tendenza verso stati macroscopici che corrispondono ad un crescente numero di stati microscopici; la conseguenza è una progressiva riduzione della differenziazione e una crescente uniformità a livello microscopico.

Tale tendenza è spesso interpretata come un aumento del grado di disordine dei sistemi. Da qui l'uso, nel linguaggio comune, del termine entropia come sinonimo di disordine.

Strutture ordinate possono svilupparsi spontaneamente, come è il caso degli organismi biologici, ma a spese di un aumento di entropia dell'ambiente circostante.

Parte II

Termodinamica macroscopica dell'equilibrio

Nella Parte I sono stati richiamati i Principi della Termodinamica seguendo il tradizionale approccio basato sullo studio delle trasformazioni cicliche.

In questa Parte II affronteremo lo studio della Termodinamica macroscopica dell'equilibrio da un punto di vista più generale, basato sul formalismo delle coordinate sviluppato da J. W. Gibbs a fine Ottocento.

La trattazione sarà basata su un approccio assiomatico relativamente recente, sviluppato da L. Tisza e H. B. Callen, che consente una formulazione matematicamente elegante e facilmente adattabile ai diversi campi di applicazione della Termodinamica.

Verranno introdotte le funzioni termodinamiche entalpia, energia libera di Helmholtz ed energia libera di Gibbs e discusse le condizioni di equilibrio dei sistemi termodinamici. Saranno introdotte le funzioni risposta e dedotte le relazioni analitiche che le collegano.

Questa Parte II si concluderà con lo studio di alcuni processi termodinamici particolarmente importanti e con un'introduzione alla termodinamica chimica.

Capitolo 5

Postulati della termodinamica dell'equilibrio

In questa Parte II l'attenzione è focalizzata sulle coordinate termodinamiche, secondo l'impostazione di Gibbs, e quindi sulla descrizione puntuale dei diversi sistemi termodinamici (sostanze pure o composite, sistemi magnetici e dielettrici, sistemi in cui avvengono reazioni chimiche o fenomeni di trasporto, etc). L'impostazione di Gibbs consente di adattare in modo semplice e flessibile il formalismo termodinamico ai diversi sistemi e alle diverse condizioni sperimentali.

La Termodinamica delle coordinate di Gibbs può essere costruita a partire dai risultati della Termodinamica dei cicli riassunta nella Parte I. Abbiamo preferito qui invece seguire l'approccio assiomatico di L. Tisza e H. B. Callen, che consente di svincolarsi dalla logica delle trasformazioni cicliche e di sviluppare un formalismo di grande flessibilità ed eleganza formale.

In questo Capitolo 5 vengono enunciati i postulati su cui si basa l'approccio assiomatico alla Termodinamica dell'equilibrio. Saranno subito evidenti alcune differenze rispetto alla Termodinamica classica dei cicli richiamata nella Parte I, in particolare per quanto riguarda la definizione e il ruolo dell'energia interna e della temperatura.

5.1 Postulato dell'equilibrio

5.1.1 Coordinate termodinamiche

Nell'impostazione assiomatica che qui seguiremo, le coordinate termodinamiche estensive svolgono un ruolo privilegiato nel definire lo stato dei sistemi termodinamici. Le coordinate estensive sono:

- il volume V ;
- l'energia interna U , che nell'impostazione assiomatica assume un carattere primitivo;
- la quantità di materia presente nel sistema, misurata dal numero di moli n_i di ciascuno dei componenti;
- le coordinate generalizzate X^* necessarie per descrivere eventuali proprietà fisiche di interesse termodinamico, come ad esempio la magnetizzazione M per i sistemi magnetici e la polarizzazione P per i dielettrici (già introdotte al § 3.4).

Almeno tre coordinate estensive sono necessarie per descrivere lo stato termodinamico di un sistema, comunque semplice: V, U, n .

Prima di introdurre i postulati della Termodinamica assiomatica, è utile fare alcune considerazioni preliminari circa l'energia interna ed i componenti del sistema.

Energia interna

Nella Termodinamica dei cicli l'esistenza dell'energia interna U e la sua conservazione nei sistemi isolati vengono assunte come Primo Principio della Termodinamica (§ 3).

Nella presente trattazione assiomatica l'esistenza dell'energia interna U e la sua conservazione nei sistemi isolati vengono invece considerate come concetti primitivi, riconducibili a considerazioni di natura microscopica, essenzialmente al principio di conservazione dell'energia per le interazioni fondamentali.

Come ben sappiamo, l'energia potenziale è sempre definita a meno di una costante additiva, quindi anche l'energia interna U lo è. Operativamente si possono quindi conoscere solo le variazioni ΔU . Tuttavia, per semplicità di notazione, si preferisce indicare l'energia U come valore assoluto, intendendo con ciò l'energia riferita ad un arbitrario stato di riferimento. È lo stesso tipo di procedimento comunemente usato quando ad esempio si dice che l'energia potenziale elastica di una molla è $E_e = kx^2/2$.

Operativamente, le variazioni di energia interna ΔU relative a due stati di equilibrio di un sistema possono essere determinate misurando il lavoro adiabatico necessario per connettere i due stati. Il calore scambiato può essere valutato come $Q = \Delta U - W$.

Valgono ovviamente le considerazioni fatte al § 3.2 circa i differenziali esatti e le quantità infinite-sime, $dU = \delta Q + \delta W$.

Componenti del sistema

Un sistema può avere uno o più componenti. La natura dei componenti dipende dal tipo sistema e dal fenomeno che si vuole descrivere. Facciamo alcuni esempi:

- Gas inerte, in cui cioè non avvengono reazioni chimiche. I componenti sono le molecole (i singoli atomi per i gas monoatomici). È necessario specificare il numero n di moli se c'è un solo tipo di gas, due diversi numeri di moli n_1 e n_2 se siamo in presenza di una miscela di due gas diversi, etc.
- Sistema a due fasi, ad esempio acqua liquida in presenza del suo vapore: i componenti sono le molecole di acqua, e distingueremo il numero di moli n_1 nella fase liquida dal numero di moli n_2 nella fase vapore.
- Reazione chimica: è necessario specificare i numeri di moli $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$ delle specie chimiche partecipanti alla reazione, reagenti e prodotti. Ad esempio, per la reazione $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ dovremo specificare i numeri n_1, n_2, n_3 di molecole rispettivamente di idrogeno, di ossigeno e di acqua.
- Radiazione elettromagnetica contenuta in una cavità risonante (ad esempio un corpo nero): come componenti possiamo considerare i fotoni (quantità di energia elettromagnetica) ed n è il numero di moli dei fotoni.
- Il comportamento degli elettroni in un metallo viene spesso descritto mediante un modello di gas di elettroni liberi: i componenti del sistema termodinamico sono in questo caso gli elettroni ed n è il numero di moli degli elettroni.
- Materiale radioattivo: isotopi diversi della stessa specie atomica hanno generalmente comportamento diverso; i componenti del sistema sono i diversi isotopi; per ogni isotopo si dovrà specificare il rispettivo numero di moli n_i .

È utile ricordare che la mole (mol) è la quantità di sostanza di un sistema che contiene esattamente un numero di Avogadro, $N_0 \simeq 6.022 \times 10^{23}$, di entità elementari, la cui natura deve essere esplicitamente specificata: n mol di atomi, di molecole, di elettroni, etc.

Il numero di moli n_i dei diversi componenti è necessario per caratterizzare le dimensioni del sistema termodinamico.

Nei sistemi ad un solo componente, le variazioni di n sono connesse all'eventuale scambio di materia con l'ambiente circostante, oppure alla creazione o distruzione dei componenti stessi (ad esempio nel caso di un gas di fotoni).

Nei sistemi a più componenti, le variazioni del numero di moli $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ servono ancora a descrivere gli eventuali scambi con l'ambiente, ma anche il procedere di reazioni chimiche, i fenomeni di trasporto, le transizioni di fase.

5.1.2 Equilibrio termodinamico

Possiamo ora enunciare il primo postulato dell'approccio assiomatico alla Termodinamica delle coordinate.

Postulato I: I sistemi termodinamici possono trovarsi in stati di equilibrio, completamente caratterizzati dai valori delle variabili estensive $U, V, \{n_i\}, \{X_j^*\}$.

Le coordinate termodinamiche *estensive* individuano completamente lo stato termodinamico del sistema. Esse scandiscono lo *spazio di Gibbs*. Un punto nello spazio di Gibbs rappresenta pertanto uno stato di equilibrio termodinamico del sistema.

Nel seguito, per semplificare la notazione, ometteremo di indicare le coordinate generalizzate X_j^* , salvo quando strettamente necessario.

Le condizioni di equilibrio saranno studiate nel Capitolo 6 e porteranno alla definizione delle coordinate intensive coniugate alle coordinate estensive (in particolare la pressione e la temperatura). Le condizioni di stabilità dell'equilibrio saranno studiate al § 9.6.

È bene ricordare che la verifica sperimentale dello stato di equilibrio e della sua stabilità può essere tutt'altro che banale. Si riveda in proposito la discussione al § 2.1: se il tempo di rilassamento è breve rispetto ai tempi tipici di osservazione, si può generalmente parlare con ottima approssimazione di equilibrio termico. Esistono però sistemi in cui il tempo di rilassamento è molto lungo rispetto al tempo di osservazione; tali sistemi, pur non modificando nel tempo le proprie coordinate termodinamiche, sono in equilibrio metastabile (ad esempio il diamante a temperatura e pressione ambiente) o addirittura sono fuori equilibrio (ad esempio i vetri o i materiali radioattivi).

Come vedremo, la termodinamica fornisce gli strumenti per valutare se un sistema è in equilibrio stabile o metastabile oppure non è in equilibrio.

5.2 Il problema fondamentale

Nel Postulato I, relativo all'equilibrio termodinamico, è implicitamente contenuto il Primo Principio della termodinamica dei cicli.

Nell'impostazione assiomatica che stiamo qui considerando assume un ruolo centrale il Secondo Principio, che viene però enunciato non più con riferimento alle proprietà delle trasformazioni cicliche, bensì con riferimento alle proprietà della funzione di stato entropia, la cui stessa esistenza è oggetto di postulato.

Prima di enunciare i postulati sull'entropia, è bene chiarire i termini del problema fondamentale che la termodinamica macroscopica dell'equilibrio vuole risolvere. Allo scopo, è necessario introdurre preventivamente alcuni concetti di base: sistemi composti, vincoli, operazioni termodinamiche e processi termodinamici.

Sistemi composti, pareti, vincoli

Chiamiamo *sistema composto* un sistema costituito da due o più sotto-sistemi separati da opportune pareti. Lo stato di equilibrio di ciascuno dei sotto-sistemi componenti è caratterizzato dal valore delle sue coordinate estensive, $U^{(j)}, V^{(j)}, \{n_i^{(j)}\}$, dove l'apice j individua il sotto-sistema.

Le *pareti* possono essere considerate restrittive oppure non restrittive rispetto al trasferimento di una o più grandezze estensive ($U, V, \{n_i\}$) da un sotto-sistema all'altro.

Il trasferimento di grandezze estensive tra sotto-sistemi rappresenta un *processo termodinamico* (detto anche trasformazione termodinamica).

La presenza di pareti restrittive impone dei *vincoli* al trasferimento di grandezze estensive all'interno del sistema composto. In corrispondenza, le grandezze estensive sono dette libere (rispetto a pareti non restrittive) o vincolate (rispetto a pareti restrittive).

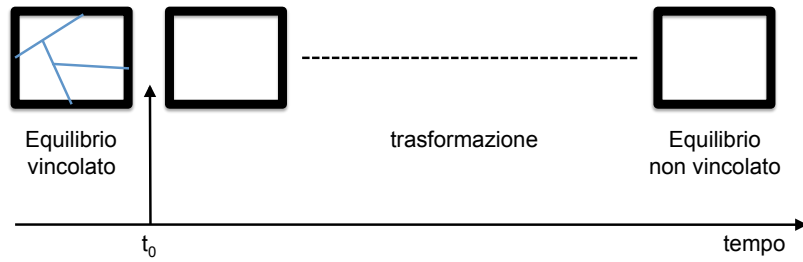


Figura 5.1: Rappresentazione schematica del problema fondamentale. Un sistema termodinamico isolato è inizialmente ($t < t_0$) in una condizione di equilibrio vincolato. All'istante t_0 i vincoli vengono rimossi (operazione termodinamica) e si innesca una trasformazione termodinamica che porta il sistema ad una nuova situazione di equilibrio non vincolato.

Rottura di vincoli e processi termodinamici

Consideriamo un sistema composito e isolato (Fig. 5.1).

Inizialmente il sistema è in equilibrio. I sotto-sistemi, separati da pareti restrittive, sono ciascuno in equilibrio al proprio interno.

Ad un certo istante uno o più vincoli vengono eliminati, cioè una o più pareti vengono trasformate da restrittive a non restrittive rispetto a qualche grandezza estensiva. Chiamiamo questo tipo di azione un'operazione termodinamica, che avviene idealmente senza nessuno scambio di energia e/o di materia tra il sistema composito e il suo ambiente.

A seguito della rimozione dei vincoli, alcune variabili estensive diventano libere e si innesca un processo termodinamico. Dopo un congruo lasso di tempo, il sistema composito raggiungerà una nuova situazione di equilibrio.

Il problema fondamentale è stabilire le proprietà dello stato di equilibrio libero finale in relazione alle proprietà dello stato di equilibrio vincolato iniziale.

Esempi

Facciamo alcuni esempi.

Esempio 1: Espansione libera di un gas. Un recipiente è inizialmente diviso in due parti di ugual volume, non comunicanti: $V^{(1)} = V^{(2)}$. Nella prima parte è presente del gas, la seconda è vuota: $n^{(1)} \neq 0, n^{(2)} = 0$; $U^{(1)} \neq 0, U^{(2)} = 0$. La parete di separazione è restrittiva rispetto al trasporto di materia ed energia. Ad un dato istante la parete di separazione viene rotta, rimuovendo il vincolo rispetto al trasporto di materia e di energia: le coordinate $n^{(1)}, n^{(2)}, U^{(1)}, U^{(2)}$ diventano variabili libere. Il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio.

Esempio 2: Un cilindro è diviso in due parti da un pistone scorrevole. Le due parti contengono rispettivamente $n^{(1)}$ e $n^{(2)}$ moli di gas. Inizialmente il pistone è bloccato da uno spinotto. Ad un dato istante lo spinotto viene rimosso, e il pistone può muoversi liberamente, eliminando il vincolo rispetto a volume ed energia: le coordinate $V^{(1)}, V^{(2)}, U^{(1)}, U^{(2)}$ diventano variabili libere. Il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio.

Esempio 3: Un sistema composito è costituito da due corpi a diversa temperatura, separati da una parete adiabatica. Ad un certo istante l'isolamento della parete viene rimosso e i due corpi rimangono a contatto, liberi di scambiarsi calore: le coordinate $U^{(1)}, U^{(2)}$ diventano variabili libere. Il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio.

Esempio 4: Un recipiente contiene un certo numero di moli $\{n_i\}$ di differenti reagenti chimici in uno stato di equilibrio metastabile. L'inserimento di un catalizzatore rompe l'equilibrio metastabile e innesca una reazione chimica: le coordinate $\{n_i\}$ diventano variabili libere. Il sistema evolve verso un nuovo stato di equilibrio.

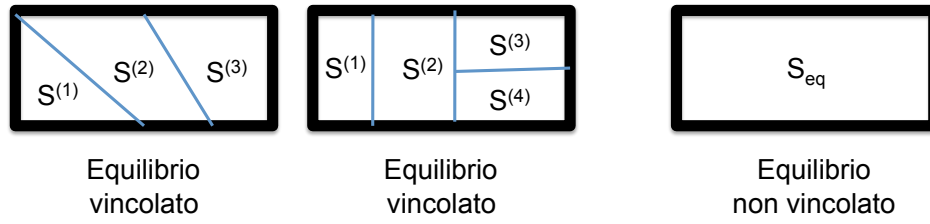


Figura 5.2: Illustrazione schematica del postulato II: a sinistra due possibili situazioni di equilibrio vincolato, a destra il sistema è nello stato di equilibrio non vincolato.

5.3 Postulati dell'entropia

Passiamo ora ad enunciare i due postulati riguardanti l'esistenza e le proprietà della funzione di stato entropia.

5.3.1 Postulato fondamentale dell'entropia

Il problema fondamentale posto al § 5.2, cioè stabilire le proprietà dello stato di equilibrio libero finale in relazione alle proprietà dello stato di equilibrio vincolato iniziale, viene risolto da un postulato che introduce la funzione di stato entropia e la sua proprietà fondamentale.

Postulato II: Esiste una funzione delle coordinate estensive $S(U, V, n_1, \dots, n_i)$ definita negli stati di equilibrio termodinamico. Tale funzione si chiama entropia.

La conoscenza della funzione $S(U, V, n_1, \dots, n_i)$ equivale alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche del sistema.

In un sistema composito *isolato*, in assenza di vincoli le grandezze estensive $U, V, \{n_i\}$ si ripartiscono tra i vari possibili sotto-sistemi in modo tale che il valore dell'entropia S_{eq} sia massimo rispetto ai valori che l'entropia può assumere in tutti i possibili stati di equilibrio vincolato:

$$S_{eq} > \sum_j S^{(j)} \quad (5.1)$$

Nella (5.1) S_{eq} è il valore dell'entropia di tutto il sistema nello stato di equilibrio non vincolato, $\sum_j S^{(j)}$ è l'entropia del sistema in un generico stato di equilibrio vincolato, espressa come somma delle entropie dei singoli sotto-sistemi (Fig. 5.2).

L'equazione fondamentale

L'esistenza della funzione di stato entropia, derivata come conseguenza del Secondo Principio nella Termodinamica dei cicli (§ 4.4), è qui assunta come postulato.

Inoltre si postula che la conoscenza della funzione $S(U, V, n_1, \dots, n_i)$ implichi la conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche del sistema. L'espressione che lega i valori delle coordinate estensive al valore dell'entropia viene perciò anche detta equazione fondamentale.

Al § 3.1 abbiamo visto che la conoscenza delle due equazioni di stato di un sistema, termica e calorica, consente di ricavare tutte le sue proprietà termodinamiche. La conoscenza dell'equazione fondamentale $S(U, V, n_1, \dots, n_i)$ equivale alla conoscenza delle due equazioni di stato. Studieremo al § 6.4 l'esempio concreto del gas ideale monoatomico.

L'equazione fondamentale, così come le equazioni di stato, non può essere ricavata per via puramente termodinamica; essa viene generalmente determinata a partire da osservazioni sperimentali o da considerazioni teoriche di natura microscopica.

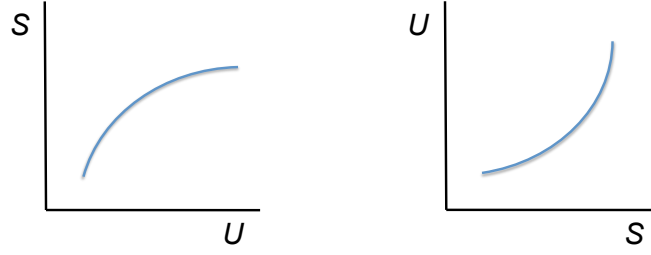


Figura 5.3: Proiezioni nel piano (U, S) dell'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'entropia $S(U, V, \{n_i\})$ (a sinistra) e dell'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'energia $U(S, V, \{n_i\})$ (a destra).

Criterio di evoluzione e stati di equilibrio

La (5.1) corrisponde alla legge di aumento di entropia nei sistemi isolati, ricavata nella Termodinamica dei cicli come conseguenza del Secondo Principio (§ 4.4). La (5.1) rappresenta quindi il criterio di evoluzione per i sistemi isolati.

Si noti peraltro che nella (5.1) la sommatoria $\sum_j S^{(j)}$ non si riferisce necessariamente solo agli stati reali di equilibrio vincolato iniziale di un sistema composito; la sommatoria può essere riferita anche ai possibili stati di equilibrio vincolato che un sistema composito potrebbe virtualmente raggiungere se le sue inevitabili fluttuazioni rispetto all'equilibrio venissero congelate dall'inserimento di opportuni vincoli (vedi § 6.2).

Pertanto, la (5.1) non rappresenta solo un criterio di evoluzione dei sistemi isolati. Essa caratterizza anche le proprietà degli stati di equilibrio.

5.3.2 Proprietà dell'entropia

Le proprietà della funzione di stato entropia S vengono ulteriormente specificate dal terzo postulato.

Postulato III: L'entropia S è una variabile additiva, ed è funzione continua, derivabile e monotonamente crescente dell'energia interna U .

In conseguenza dell'additività, l'entropia S è una funzione omogenea al primo ordine delle coordinate estensive; per qualsiasi valore del parametro di scala λ , vale l'equazione

$$S(\lambda U, \lambda V, \{\lambda n_i\}) = \lambda S(U, V, \{n_i\}). \quad (5.2)$$

Il fatto che S sia funzione monotona di U ,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{n_i\}} > 0, \quad (5.3)$$

implica la possibilità di invertire la funzione $S(U, V, \{n_i\})$ in una funzione $U(S, V, \{n_i\})$ (Fig. 5.3).

Rappresentazioni dell'entropia e dell'energia

Come abbiamo osservato, la conoscenza della funzione $S(U, V, \{n_i\})$ implica la conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche d'equilibrio di un sistema.

L'invertibilità della funzione $S(U, V, \{n_i\})$, garantita dalla (5.3), consente di ottenere una nuova funzione $U(S, V, \{n_i\})$ che ancora contiene tutta l'informazione sullo stato termodinamico del sistema.

Abbiamo quindi due equazioni fondamentali equivalenti, che corrispondono a due differenti scelte delle coordinate termodinamiche. Le due scelte vengono dette, rispettivamente, rappresentazione

dell'entropia e rappresentazione dell'energia:

$$S = S(U, V, \{n_i\}) \quad \text{rappresentazione dell'entropia} \quad (5.4)$$

$$U = U(S, V, \{n_i\}) \quad \text{rappresentazione dell'energia} \quad (5.5)$$

Studieremo più approfonditamente le proprietà delle due rappresentazioni dell'entropia e dell'energia nel Capitolo 6. Nel Capitolo 7 vedremo che è possibile introdurre ulteriori rappresentazioni, in modo da adattare il formalismo termodinamico a diverse situazioni sperimentali.

Nota 1: Anche nell'impostazione assiomatica qui considerata, come nella Termodinamica dei cicli, l'entropia S è definita a meno di una costante additiva. Come per l'energia U , anche per l'entropia il valore assoluto S si intende riferito ad un arbitrario stato di riferimento. La gran parte delle proprietà termodinamiche dipendono da derivate dell'energia o dell'entropia rispetto ad altre coordinate, per cui la costante additiva arbitraria è in molti casi influente. Un valore assoluto può essere attribuito all'entropia solo in base a considerazioni statistiche di natura quantistica, come vedremo nella Parte III.

Nota 2: Il postulato III afferma che S è funzione monotonamente crescente dell'energia U ; di conseguenza, anche U cresce monotonamente con S . Come vedremo al Capitolo 6, questo fatto è connesso al valore non negativo della temperatura assoluta. Considerazioni ulteriori sulla stabilità dell'equilibrio termodinamico (che studieremo più avanti) consentono di stabilire che le due curve $S(U)$ e $U(S)$ hanno la concavità rivolta rispettivamente verso il basso e verso l'alto (Fig. 5.3).

Capitolo 6

Rappresentazioni dell'entropia e dell'energia

In questo capitolo esamineremo le proprietà dei sistemi termodinamici all'equilibrio nelle due rappresentazioni dell'energia e dell'entropia. Inizieremo con il definire le variabili intensive coniugate alle variabili estensive. Studieremo poi separatamente le due rappresentazioni dell'energia e dell'entropia. Considereremo infine alcune conseguenze dell'omogeneità delle equazioni fondamentali.

6.1 Coordinate intensive

A partire dalle due equazioni fondamentali (5.4) e (5.5), nelle rappresentazioni rispettivamente dell'entropia e dell'energia

$$S = S(U, V, \{n_i\}) \quad \text{rappresentazione dell'entropia} \quad (6.1)$$

$$U = U(S, V, \{n_i\}) \quad \text{rappresentazione dell'energia} \quad (6.2)$$

si possono ricavare le corrispondenti espressioni differenziali.

Nella rappresentazione dell'entropia

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{n_i\}} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{n_i\}} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{V, U} dn_i. \quad (6.3)$$

Nella rappresentazione dell'energia

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{n_i\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{n_i\}} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S} dn_i. \quad (6.4)$$

Le derivate parziali che compaiono nelle (6.3) e (6.4) rappresentano coordinate intensive.

Introducendo, per la rappresentazione dell'entropia, i simboli

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{n_i\}}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{n_i\}}, \quad \frac{\mu_i}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{V, U}, \quad (6.5)$$

e, per la rappresentazione dell'energia, i simboli corrispondenti

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{n_i\}}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{n_i\}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S}, \quad (6.6)$$

la (6.3) diviene

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i} \quad (\text{rappresentazione dell'entropia}) \quad (6.7)$$

e la (6.4) diviene

$$\boxed{dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i} \quad (\text{rappresentazione dell'energia}) \quad (6.8)$$

Vedremo nel seguito con degli esempi che le variabili intensive T, p, μ_i sono collegate all'equilibrio rispettivamente termico, meccanico e chimico. Come ci si può aspettare, vedremo che T e p si identificano rispettivamente con la temperatura e la pressione. Le variabili intensive μ_i sono dette potenziali chimici; il loro ruolo verrà chiarito progressivamente nel seguito.

La condizione che l'entropia S sia funzione monotona crescente dell'energia U , imposta dal Postulato III del § 5.3, implica che la variabile intensiva T non possa essere negativa.

Nota: Come preannunciato nel § 5.1, per semplificare la notazione, nell'espressione delle equazioni fondamentali non sono state considerate le variabili estensive generalizzate X_j^* , necessarie per descrivere particolari tipi di sistemi termodinamici, come i sistemi magnetici o dielettrici. Anche alle variabili estensive generalizzate sono associate le corrispondenti variabili intensive, dette anche forze generalizzate

$$\frac{\xi_j}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial X_j^*} \right)_{V, U, \{n_i\}, \{X_{k \neq j}^*\}} \quad \xi_j = \left(\frac{\partial U}{\partial X_j^*} \right)_{V, S, \{n_i\}, \{X_{k \neq j}^*\}} \quad (6.9)$$

Se è necessario tenere in conto una o più coordinate generalizzate, le (6.7) e (6.8) dovranno includere anche termini del tipo $\pm \xi_j dX_j^*$.

6.2 Rappresentazione dell'entropia

Cerchiamo innanzitutto di capire meglio il significato e l'origine delle variazioni entropiche di un sistema espresse dalla (6.7). Studiamo poi il concetto di equilibrio termodinamico e il significato delle variabili intensive nell'ambito della rappresentazione dell'entropia.

6.2.1 Origine delle variazioni entropiche

Riscriviamo la (6.7) nella forma più familiare

$$T dS = dU + p dV - \sum \mu_i dn_i. \quad (6.10)$$

Rispetto alla trattazione introduttiva dell'entropia fatta al § 4.4 nell'ambito della Termodinamica dei cicli, la variazione entropica espressa dalla (6.10) contiene i termini del tipo $\mu_i dn_i$, che possono servire a descrivere l'effetto di differenti tipi di fenomeni:

- scambi di materia tra il sistema e il suo ambiente,
- variazione della quantità dei componenti di un sistema (in conseguenza ad esempio di reazioni chimiche o di transizioni di fase),
- trasporto di materia tra sotto-sistemi di un sistema composito.

Per cercare comprendere meglio il significato dei vari termini che compaiono nella (6.10), e in particolare dei termini $\mu_i dn_i$, consideriamo alcuni esempi significativi. Teniamo sempre presente che la (6.10) si riferisce a situazioni di equilibrio, quindi a variazioni reversibili.

Esempio 1: sistema con $\{n_i\}$ costanti

Se le quantità dei diversi componenti di un sistema non variano, $\{n_i\} = \text{costante}$, e la (6.10) si semplifica:

$$T dS = dU + p dV = dU - dW_p = dQ_{\text{rev}}, \quad (6.11)$$

dove dW_p è il lavoro reversibile infinitesimo di compressione. La variazione di entropia, legata alla variazione reversibile di energia interna e di volume, corrisponde alla quantità di calore scambiato reversibilmente, esattamente come nella Termodinamica dei cicli (§ 4.4): $dS = dQ_{\text{rev}}/T$.

Esempio 2: sistema aperto con un componente

Consideriamo ora un sistema aperto, in grado cioè di scambiare materia con l'ambiente circostante; per semplicità, supponiamo che il sistema abbia un solo componente. La (6.10) si scrive ora:

$$T dS = dU + p dV - \mu dn. \quad (6.12)$$

Alla variazione entropica dS contribuisce ora anche l'apporto di materia dn . Per valutare quantitativamente l'entità di tale contributo dovremmo conoscere il potenziale chimico μ , che dipende dal tipo di sostanza, dalla temperatura e dalla pressione. Potremo avere le idee più chiare sul potenziale chimico dopo aver introdotto altre funzioni termodinamiche, e in particolare l'energia libera di Gibbs, al § 8.4. Per ora ci limitiamo ad anticipare che la variazione entropica potrà essere espressa come

$$T dS = \bar{d}Q_{\text{rev}} + T s dn, \quad (6.13)$$

dove $s = S/n$ è l'entropia molare trasportata dalla materia.

La variazione entropica di un sistema aperto non è quindi dovuta solo al calore scambiato, $\bar{d}Q_{\text{rev}}/T$, ma anche al trasporto di entropia da parte della materia.

Considereremo più in dettaglio i sistemi aperti al § 11.3.

Esempio 3: reazione chimica in un sistema isolato

Consideriamo infine un sistema isolato, quindi con $dU = 0$, $dV = 0$ e senza scambio di materia con l'ambiente circostante. Supponiamo che nel sistema isolato avvenga la trasformazione di uno o più componenti in altri componenti, ad esempio a causa di una reazione chimica o di una trasformazione di fase. La (6.7) diviene ora

$$T dS = - \sum \mu_i dn_i \quad (6.14)$$

La (6.14) ci dice che in un sistema isolato l'entropia può variare anche a seguito del riaggiustamento delle quantità dei diversi componenti. Al § 11.4 studieremo più in dettaglio le reazioni chimiche ed elaboreremo ulteriormente la (6.14).

Nota: Una reazione chimica è generalmente un processo irreversibile. Nonostante ciò, lo stato del sistema è descrivibile termodinamicamente anche durante la reazione chimica, cioè in assenza di equilibrio chimico, purché sussistano comunque gli equilibri termico e meccanico (si veda Zemansky, § 16.7). Ciò consente il calcolo delle variazioni entropiche mediante la (6.14).

6.2.2 Processi termodinamici virtuali

Vogliamo ora approfondire il significato di equilibrio termodinamico e la sua relazione con le variabili intensive, a partire dal Postulato II del § 5.3 (Principio di aumento dell'entropia). Allo scopo, dobbiamo introdurre il concetto di *processo termodinamico virtuale*.

Abbiamo visto al § 5.2 che l'eliminazione dei vincoli in un sistema composito in equilibrio vincolato induce un processo termodinamico che porta il sistema ad uno stato di equilibrio non vincolato. Viceversa, dato un sistema termodinamico semplice, lo si può sempre trasformare in un sistema composito mediante inserimento di un numero arbitrario di vincoli.

Consideriamo ora un *sistema isolato in equilibrio termodinamico*, cioè un sistema il cui stato termodinamico è univocamente determinato dai valori $U, V, \{n_i\}$, che rimangono stabili nel tempo. Ciò significa che la densità di energia e la densità di materia dei singoli componenti sono distribuite uniformemente nel sistema (trascuriamo per ora l'equilibrio rispetto alle reazioni chimiche).

Immaginiamo un processo che faccia uscire temporaneamente il sistema dallo stato di equilibrio, ad esempio a causa dello spostamento di energia o di materia tra parti diverse del sistema. Si tratta di un processo virtuale da un punto di vista macroscopico, che da un punto di vista microscopico corrisponde ad una fluttuazione (Fig. 6.1).

Inserendo idealmente un numero opportuno di pareti o più in generale di vincoli, lo stato virtuale di non equilibrio del sistema semplice può venire trasformato in uno stato di equilibrio vincolato di

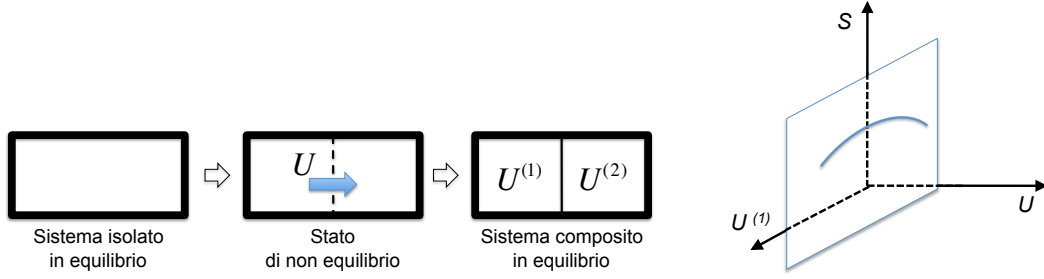


Figura 6.1: Una fluttuazione di energia in un sistema isolato porta ad uno stato di non equilibrio, che può venire idealmente congelato mediante l'inserimento di un vincolo adiabatrico.

un sistema composto (Fig. 6.1, a destra). Con questo artificio è possibile calcolare la variazione di entropia ΔS corrispondente al processo virtuale:

$$\Delta S = S \left(\begin{array}{c} \text{sist. composto} \\ \text{equil. vincolato} \end{array} \right) - S \left(\begin{array}{c} \text{sist. semplice} \\ \text{equil. libero} \end{array} \right) \quad (6.15)$$

6.2.3 Condizione di equilibrio

Come conseguenza del Postulato II del § 5.3, per qualsiasi processo virtuale in un sistema isolato all'equilibrio si ha

$$\boxed{\Delta S < 0} \quad (6.16)$$

In altri termini, la funzione S è massima rispetto a tutti i possibili processi virtuali che possono avere inizio dallo stato di equilibrio.

Per descrivere i processi virtuali in termini di coordinate termodinamiche è necessario introdurre delle pareti reali, creando dei sotto-sistemi reali. In tal modo si aggiungono nuove variabili termodinamiche, ad esempio $U^{(1)}$ e $U^{(2)} = U - U^{(1)}$; è rispetto a queste nuove variabili che S è massima (Fig. 6.1).

La funzione entropia S è pertanto stazionaria rispetto a processi virtuali infinitesimi che fanno uscire il sistema dallo stato di equilibrio. Formalmente indicheremo la condizione di equilibrio con

$$\boxed{\delta S = 0} \quad (6.17)$$

Non si confonda il simbolo δS della (6.17) con il differenziale dS della (6.7).

Il simbolo δ si riferisce a processi virtuali, e il calcolo di δS presuppone l'operazione termodinamica di inserimento di vincoli restrittivi all'interno del sistema.

6.2.4 Equilibrio e coordinate intensive

L'equilibrio termodinamico è legato alle coordinate intensive introdotte al § 6.1. Per vederlo è conveniente fare alcuni esempi significativi.

Esempio 1: equilibrio termico

Consideriamo un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi da una parete diatermica rigida. Inizialmente l'intero sistema è in equilibrio (Fig. 6.2).

Fissiamo dapprima l'attenzione su un processo virtuale che consiste nello scambio di una quantità *infinitesima* di energia $dU^{(1)}$ tra il sotto-sistema (1) e il sotto-sistema (2). Vincoliamo la nuova situazione rendendo adiabatrica (anche solo idealmente) la parete di separazione tra (1) e (2).

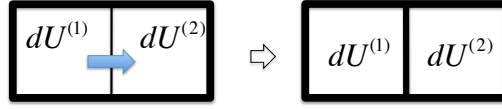


Figura 6.2: Una fluttuazione di energia in un sistema isolato in equilibrio termico.

La condizione di stazionarietà di S all'equilibrio ($\delta S = 0$) può essere esplicitata in funzione delle proprietà dei due sottosistemi:

$$\delta S = dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0. \quad (6.18)$$

Applicando l'espressione differenziale (6.7) ai due sottosistemi, con $dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0$, $dn_i^{(1)} = dn_i^{(2)} = 0$ e $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$, si trova

$$\delta S = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} = 0. \quad (6.19)$$

Si ha quindi la condizione di equilibrio termico:

$$T^{(1)} = T^{(2)}. \quad (6.20)$$

Generalizzando ad un numero qualsiasi di sotto-sistemi, in condizioni di equilibrio termico la variabile intensiva T deve essere uniforme all'interno del sistema. T è quindi identificata con la temperatura.

Viene così recuperato il contenuto del Principio Zero della Termodinamica dei cicli (§ 2.1).

Consideriamo ora un processo virtuale con un trasferimento *finito* di energia tra i due sotto-sistemi. Per la (6.16), la variazione finita di entropia è negativa:

$$\Delta S = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} < 0. \quad (6.21)$$

A seguito del processo virtuale, le temperature $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$ dei due sotto-sistemi si differenziano. Si può comunque osservare che, poiché

$$\Delta S = \int \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \int \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} < 0 \quad (6.22)$$

e $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$, il processo virtuale comporta trasferimento di energia U dal sotto-sistema che riduce la sua temperatura al sotto-sistema che aumenta la sua temperatura.

Esempio 2: equilibrio termico e meccanico

Consideriamo ancora un sistema isolato, diviso questa volta in due sotto-sistemi da un pistone mobile e diatermico (Fig. 6.3). Inizialmente l'intero sistema è in equilibrio.

Consideriamo ora un processo virtuale che consiste nello scambio infinitesimo di energia $dU^{(1)}$ e di volume $dV^{(1)}$ tra il sotto-sistema (1) e il sotto-sistema (2). Blocchiamo la nuova situazione rendendo adiabatico e fisso il pistone di separazione tra (1) e (2).

La condizione di stazionarietà di S all'equilibrio ($\delta S = 0$) può essere esplicitata in funzione delle proprietà dei due sottosistemi utilizzando l'espressione differenziale (6.7), con $dn_i^{(1)} = dn_i^{(2)} = 0$, $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ e $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$:

$$\delta S = dS^{(1)} + dS^{(2)} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} = 0. \quad (6.23)$$

Poiché $U^{(1)}$ e $V^{(1)}$ sono variabili indipendenti, la condizione di equilibrio termico e meccanico implica che

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \text{e} \quad p^{(1)} = p^{(2)}. \quad (6.24)$$

Abbiamo già identificato la variabile intensiva T con la temperatura. Possiamo ora identificare la variabile intensiva p con la pressione.

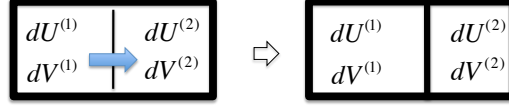


Figura 6.3: Una fluttuazione di energia e volume in un sistema isolato in equilibrio termico e meccanico.

Esempio 3: equilibrio termico e chimico

Consideriamo infine un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi da una parete fissa diatermica e permeabile al flusso di materia. Inizialmente l'intero sistema è in equilibrio.

Consideriamo ora un processo virtuale che consiste nello scambio di quantità infinitesime di energia $dU^{(1)}$ e di materia $\{dn_i^{(1)}\}$ tra il sotto-sistema (1) e il sotto-sistema (2). Blocchiamo la nuova situazione rendendo adiabatica e impermeabile la parete di separazione tra (1) e (2).

Ragionando come sopra e tenendo conto che $dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0$, $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ e $dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)}$, si ha

$$\delta S = dS^{(1)} + dS^{(2)} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} - \sum_i \left[\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dn_i^{(1)} = 0. \quad (6.25)$$

Poiché $U^{(1)}$ e le $n_i^{(1)}$ sono variabili indipendenti, la condizione di equilibrio termico e chimico implica che

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \text{e} \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad (\forall i), \quad (6.26)$$

dove μ_i è il potenziale chimico del componente i -mo.

Possiamo qualitativamente osservare che il potenziale chimico svolge, nei confronti del trasporto di materia, un ruolo simile a quello che la temperatura svolge nei confronti del trasporto di energia. Il potenziale chimico non è però legato direttamente all'esperienza come la temperatura. Avremo modo più avanti di approfondire gradualmente il significato del potenziale chimico. Per ora, a titolo di esempio, ci limitiamo ad anticipare che per un gas ideale il potenziale chimico è esprimibile nella forma $\mu_i = RT[\phi(T) + \ln p_i]$, dove $\phi(T)$ è una funzione della temperatura.

Si noti che l'esempio fatto qui si riferisce all'equilibrio chimico rispetto al trasporto di materia. Considereremo più avanti, al § 11.4, il problema più complesso relativo all'equilibrio delle reazioni chimiche.

6.2.5 Variabili intensive e processi irreversibili

Gli esempi fatti sopra si riferiscono, per semplicità, all'equilibrio tra due soli sottosistemi. L'equilibrio comporta l'uguaglianza delle grandezze intensive. Uno squilibrio tra due sottosistemi rappresentato da differenze finite $\Delta T, \Delta p, \{\Delta \mu_i\}$ innesca un processo irreversibile verso lo stato di equilibrio in cui $\Delta T = 0, \Delta p = 0, \{\Delta \mu_i\} = 0$.

È ovvia la generalizzazione al caso di un sistema continuo qualsiasi. La condizione di equilibrio termodinamico richiede l'uniformità delle variabili intensive $T, p, \{\mu_i\}$ nell'intero sistema.

La presenza di gradienti delle variabili intensive nella rappresentazione dell'entropia, $\nabla(1/T)$, $\nabla(p/T)$, $\{\nabla(\mu_i/T)\}$, e quindi anche di $\nabla T, \nabla p, \{\nabla \mu_i\}$, implica assenza di equilibrio termodinamico ed è causa di innesco di processi irreversibili verso l'equilibrio.

Le differenze finite $\Delta T, \Delta p, \{\Delta \mu_i\}$ nel caso dei sistemi discreti e i gradienti $\nabla T, \nabla p, \{\nabla \mu_i\}$ nel caso dei sistemi continui sono spesso detti *forze generalizzate*, in quanto sono responsabili dei processi irreversibili che portano il sistema verso lo stato di equilibrio.

6.3 Rappresentazione dell'energia

Passiamo ora a considerare le condizioni di equilibrio nella rappresentazione dell'energia. Come vedremo nel seguito, la rappresentazione dell'energia gioca un ruolo più rilevante, nello sviluppo del formalismo termodinamico, della rappresentazione dell'entropia.

6.3.1 Equazione fondamentale

Il Postulato III del § 5.3 sancisce il fatto che l'entropia S è funzione monotona crescente dell'energia U . Come abbiamo visto al § 6.2, ciò significa che la temperatura T non può essere negativa. Maggiori informazioni sulla forma della dipendenza di S da U si possono ottenere in base a considerazioni sulla stabilità dell'equilibrio termodinamico, che verranno fatte più avanti. Ci limitiamo qui ad anticipare che, per garantire la stabilità dell'equilibrio, è necessario che

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right) < 0, \quad (6.27)$$

cioè che la capacità termica $\partial U/\partial T$ sia positiva. La (6.27) implica che la funzione $S(U)$ sia concava verso il basso (Fig. 5.3, a sinistra).

Come abbiamo già visto al § 5.3.2, la monotonicità della dipendenza di S da U consente di invertire l'equazione fondamentale $S = S(U, V, \{n_i\})$ e di ottenere l'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'energia:

$$U = U(S, V, \{n_i\}). \quad (6.28)$$

L'energia U è funzione monotona crescente dell'entropia S , con la concavità rivolta verso l'alto (Fig. 5.3, a destra).

Anche l'equazione fondamentale (6.28) contiene tutta l'informazione sulle proprietà termodinamiche del sistema, al pari dell'equazione $S = S(U, V, \{n_i\})$.

6.3.2 Bilancio energetico

La forma differenziale (6.8)

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dn_i \quad (6.29)$$

rappresenta il bilancio energetico per trasformazioni reversibili infinitesime. Alcune osservazioni:

- a) Il termine $-p dV = dW_{\text{rev}}$ rappresenta il lavoro di compressione subito reversibilmente.
- b) Per un sistema in cui le quantità dei componenti non variano ($dn_i = 0$), $T dS = dQ_{\text{rev}}$, e la (6.8) si riduce all'equazione del bilancio energetico per le trasformazioni reversibili (4.40) introdotto nella Termodinamica dei cicli al Capitolo 4: $dU = dQ + dW$.
- c) I termini $\mu_i dn_i$ descrivono le variazioni di energia dovute alle variazioni delle quantità dei componenti; sono talora designati come “lavoro chimico”.

Per completezza, si possono aggiungere alla (6.8) i termini relativi ad eventuali altre forme di lavoro generalizzato $dW^* = \xi_i^* dX_i^*$.

Approfondiremo l'argomento del bilancio energetico nel Capitolo 8, dopo aver introdotto nel Capitolo 7 altre funzioni termodinamiche nella rappresentazione dell'energia.

Per ora, fissiamo l'attenzione sulle condizioni di equilibrio nella rappresentazione dell'energia.

6.3.3 Postulato fondamentale e condizione di equilibrio

Come abbiamo visto al § 5.3, il postulato fondamentale dell'entropia (Postulato II) afferma che in un sistema isolato (cioè con U, V costanti e senza scambio di materia con l'ambiente) le grandezze estensive $U, V, \{n_i\}$ si ripartiscono tra i vari possibili sotto-sistemi in modo tale che all'equilibrio il valore dell'entropia S_{eq} sia massimo rispetto ai valori che l'entropia può assumere in tutti i possibili stati virtuali di equilibrio vincolato. In altri termini, l'entropia S di un sistema isolato in equilibrio

è massima rispetto ai possibili processi virtuali che possono avere inizio dallo stato di equilibrio. Le condizioni di equilibrio nella rappresentazione dell'entropia sono riassunte dalle equazioni (6.16) e (6.17):

$$\Delta S < 0, \quad \delta S = 0.$$

È possibile enunciare il postulato fondamentale anche nell'ambito della rappresentazione dell'energia. In questo caso, anziché un sistema isolato, dovremo considerare un sistema in cui S e V rimangono costanti e non c'è scambio di materia con l'ambiente.

Il postulato fondamentale afferma che per un tale sistema, inizialmente in uno stato di equilibrio vincolato, la rimozione dei vincoli innesca un processo termodinamico che porta ad uno stato finale di equilibrio non vincolato caratterizzato da un valore di energia U minore dello stato iniziale.

In altri termini, l'energia interna U è minima all'equilibrio termodinamico nei sistemi per i quali S e V sono costanti e non c'è scambio di materia con l'esterno. L'equivalente della (6.16) diviene, nella rappresentazione dell'energia,

$$\boxed{\Delta U > 0} \quad (6.30)$$

Qualsiasi processo che porta il sistema fuori dall'equilibrio mantenendo S e V costanti comporta un aumento dell'energia interna.

La funzione energia interna U è pertanto stazionaria rispetto a processi infinitesimi che fanno uscire il sistema dallo stato di equilibrio mantenendone inalterati l'entropia S e il volume V e senza scambio di materia con l'ambiente. Formalmente indicheremo la condizione di equilibrio con

$$\boxed{\delta U = 0} \quad (6.31)$$

Nota: Anche qui non stiamo considerando le reazioni chimiche, che saranno trattate al § 11.4.

Dimostrazione dell'equivalenza dei due enunciati

La dimostrazione dell'equivalenza delle (6.30) e (6.31) alle (6.16) e (6.17), ossia dell'equivalenza dei due enunciati del postulato fondamentale nelle rappresentazioni dell'energia e dell'entropia, si fa per assurdo, secondo le stesse modalità logiche usate per dimostrare l'equivalenza degli enunciati di Clausius e di Kelvin del Secondo Principio nella Termodinamica dei cicli.

- a) Supponiamo che, in un sistema ad U costante, S non sia massima all'equilibrio (violazione dell'enunciato nella rappresentazione dell'entropia). Potrebbe allora verificarsi un processo virtuale che porta il sistema fuori equilibrio, con $\Delta U = 0, \Delta S > 0$.

Si potrebbe ripristinare il valore iniziale di entropia S facendo uscire una quantità di energia $\Delta U = T \Delta S$ sotto forma di calore. Globalmente, ciò equivarrebbe ad un processo che porta il sistema fuori equilibrio con $\Delta S = 0, \Delta U < 0$.

La situazione di equilibrio iniziale corrisponderebbe cioè a S costante e U non minima (violazione dell'enunciato nella rappresentazione dell'energia).

$$\begin{cases} \Delta S > 0 \\ \Delta U = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta U < 0 \end{cases} \quad (6.32)$$

- b) Supponiamo che, in un sistema mantenuto a S costante, U non sia minima all'equilibrio (violazione dell'enunciato nella rappresentazione dell'energia). Potrebbe allora verificarsi un processo che porta il sistema fuori equilibrio, con $\Delta S = 0, \Delta U < 0$.

Si potrebbe ripristinare il valore iniziale di energia U fornendo lavoro W al sistema e dissipandolo in calore $Q = T \Delta S$. Globalmente ciò equivarrebbe ad un processo che porta il sistema fuori equilibrio con $\Delta U = 0, \Delta S > 0$.

La situazione di equilibrio iniziale corrisponderebbe cioè a U costante e S non massima (violazione dell'enunciato nella rappresentazione dell'entropia).

$$\begin{cases} \Delta U < 0 \\ \Delta S = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta U = 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases} \quad (6.33)$$

Nella dimostrazione si è implicitamente supposto che il volume V sia costante e che non ci sia scambio di materia con l'ambiente.

6.3.4 Esempio: equilibrio termico

Vogliamo ora studiare più in dettaglio le condizioni di equilibrio termico per un sistema mantenuto a S, V costanti e privo di scambi di materia con l'ambiente. In particolare, fissiamo l'attenzione sulla condizione che l'entropia del sistema deve essere costante, $\Delta S = 0$.

A. Per prima cosa consideriamo un processo che collega uno stato iniziale di equilibrio vincolato ad uno stato finale di equilibrio non vincolato, e verifichiamo che il processo, fatto avvenire ad entropia S costante, è accompagnato da una riduzione di energia U del sistema.

Consideriamo, ad esempio, un sistema composito costituito da due corpi a temperature rispettivamente T_1 e T_2 , separati da una parete adiabatica, che rappresenta un vincolo al trasferimento di energia. Se rimuoviamo il vincolo adiabatico, i due corpi tendono ad equalizzare la temperatura, raggiungendo infine uno stato di equilibrio non vincolato. Esaminiamo due diversi modi in cui il processo di termalizzazione può avvenire:

- 1) I due corpi vengono messi semplicemente a contatto; il flusso irreversibile di calore dal corpo caldo a quello freddo provoca un aumento di entropia del sistema; per ripristinare il valore iniziale di entropia, in modo che globalmente si abbia $\Delta S = 0$, è necessario espellere una opportuna quantità di calore dal sistema, cioè ridurre l'energia del sistema ($\Delta U < 0$).
- 2) I due corpi si scambiano calore mediante un motore reversibile (di Carnot); l'entropia del sistema resta invariata ($\Delta S = 0$), ma il motore fa un lavoro $\tilde{W}$ sull'ambiente esterno, riducendo l'energia del sistema ($\Delta U = \tilde{W} < 0$).

B. Passiamo ora a considerare un sistema che già si trova in uno stato di equilibrio non vincolato, e imponiamo che il sistema non possa comunque variare la sua entropia S (oltre che a non variare V e non scambiare materia con l'ambiente).

Possiamo ancora immaginare un trasferimento infinitesimo di energia dU da un sotto-sistema (1) a un sotto-sistema (2). Questo processo può essere realizzato, mantenendo S costante, mediante un ciclo frigorifero reversibile (di Carnot) che collega i due sotto-sistemi ed assorbe lavoro $\tilde{W} > 0$ dall'esterno.

La condizione di stazionarietà di U all'equilibrio ($\delta U = 0$) può essere esplicitata nella forma

$$\delta U = dU^{(1)} + dU^{(2)} = T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} = (T^{(1)} - T^{(2)}) dS^{(1)} = 0, \quad (6.34)$$

da cui si ricava la condizione di equilibrio termico:

$$T^{(1)} = T^{(2)}. \quad (6.35)$$

Si ritrova quindi nella rappresentazione dell'energia la condizione di equilibrio termico già stabilita nella rappresentazione dell'entropia.

In modo analogo si possono ritrovare le condizioni di equilibrio meccanico e termico.

6.3.5 Commenti

1. Si noti una differenza sostanziale tra le rappresentazioni dell'entropia e dell'energia.

- Nei sistemi isolati (rappresentazione dell'entropia) il passaggio dall'equilibrio vincolato all'equilibrio non vincolato può avvenire solo in modo irreversibile. Di qui la necessità di ricorrere all'artificio dei processi virtuali per descrivere le fluttuazioni rispetto all'equilibrio. Si noti anche che l'entropia non è una grandezza conservativa, e può aumentare nei sistemi isolati.

- Nei sistemi mantenuti ad S costante (rappresentazione dell'energia) il passaggio dall'equilibrio vincolato all'equilibrio non vincolato può avvenire sia in modo reversibile che in modo irreversibile. Non è necessario ricorrere a processi virtuali per descrivere le deviazioni rispetto all'equilibrio, che possono avvenire in modo reale mediante scambio di energia (grandezza conservativa) con l'ambiente circostante.
2. I postulati fondamentali nella rappresentazione dell'entropia e dell'energia possono venire messi in relazione con gli enunciati rispettivamente di Clausius e di Kelvin del Secondo Principio.
- a) In un sistema isolato il passaggio spontaneo di calore avviene dal corpo caldo al corpo freddo (Clausius), con aumento di entropia (postulato II nella rappresentazione dell'entropia).
 - b) Se l'entropia di un sistema viene mantenuta costante, il passaggio di calore dal corpo caldo al corpo freddo avviene con produzione di lavoro sull'esterno (Kelvin), cioè con riduzione dell'energia (postulato II nella rappresentazione dell'energia).

3. Qui e nel seguito indichiamo con $\tilde{W}$ il lavoro scambiato da un sistema con l'ambiente a seguito di riaggiustamenti interni al sistema stesso, senza variazione delle sue coordinate estensive $V, n, \dots$. Si noti anche che U rappresenta una forma di energia potenziale per il lavoro $\tilde{W}$ connesso a riaggiustamenti interni al sistema che avvengono con $S, V, \{n_i\}$ costanti. Torneremo più avanti, su questo argomento, quando introdurremo i cosiddetti potenziali termodinamici (Cap. 7 e 8).

6.4 Proprietà delle equazioni fondamentali

Come abbiamo già osservato, l'equazione fondamentale di un sistema termodinamico in una delle due rappresentazioni (dell'entropia o dell'energia) si può ottenere, in forma più o meno approssimata, per mezzo di opportuni esperimenti e/o calcoli teorici.

In questo § 6.4 studieremo alcune importanti proprietà di natura matematica delle equazioni fondamentali, che ne definiscono la forma analitica e ne facilitano la valutazione fenomenologica. A titolo di esempio, utilizzeremo tali proprietà per trovare l'equazione fondamentale di un gas ideale nella rappresentazione dell'entropia.

6.4.1 Equazioni di stato

Per ciascuna delle due rappresentazioni, dell'energia e dell'entropia, rispettivamente

$$U = U(S, V, \{n_i\}) \quad S = S(U, V, \{n_i\}) \quad (6.36)$$

si possono ricavare le espressioni delle variabili intensive in funzione delle variabili estensive. Tali espressioni sono dette equazioni di stato:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{n_i\}} = T(S, V, \{n_i\}) \\ p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{n_i\}} = p(S, V, \{n_i\}) \\ \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V} = \mu_i(S, V, \{n_i\}) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{n_i\}} = \frac{1}{T}(U, V, \{n_i\}) \\ \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, \{n_i\}} = \frac{p}{T}(U, V, \{n_i\}) \\ \frac{\mu_i}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V} = \frac{\mu_i}{T}(U, V, \{n_i\}) \end{array} \right. \quad (6.37)$$

Un sistema semplice ad un solo componente è descritto da tre variabili estensive, cui corrispondono tre variabili intensive e tre equazioni di stato.

Le equazioni di stato possono essere ricavate dall'esperimento o da considerazioni teoriche. Ci poniamo qui il problema di come si può risalire dalle equazioni di stato all'equazione fondamentale. In questa procedura possono sorgere almeno due difficoltà.

1. In generale, se sono note le n derivate prime di una funzione rispetto alle sue n variabili indipendenti, non è possibile risalire in modo univoco alla funzione stessa. Pertanto la conoscenza delle equazioni di stato (6.37) non corrisponde in linea di principio alla piena conoscenza delle equazioni fondamentali (6.36).
2. Non tutte le equazioni di stato definite sopra possono essere ricavate in modo indipendente dall'esperienza o da considerazioni teoriche. D'altra parte, le equazioni di stato (6.37) non sono necessariamente tutte indipendenti; ad esempio, nel §3.1 abbiamo visto che per un sistema semplice ad un solo componente sono sufficienti due sole equazioni di stato (termica e calorica) per definire tutte le proprietà termodinamiche.

La prima difficoltà può essere risolta tenendo conto che energia ed entropia sono comunque definite a meno di una costante additiva arbitraria. La seconda difficoltà può essere risolta tenendo conto di un'ulteriore proprietà delle equazioni fondamentali, la loro omogeneità, come vedremo qui di seguito.

6.4.2 Omogeneità delle equazioni fondamentali

Come conseguenza del postulato di additività dell'entropia S (Postulato III), le equazioni fondamentali sono omogenee al primo ordine rispetto alle coordinate estensive (§5.3). In altri termini, se tutte le coordinate estensive vengono moltiplicate per un arbitrario fattore λ , anche la funzione risulta moltiplicata per λ :

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda n_i\}) = \lambda U(S, V, \{n_i\}), \quad S(\lambda U, \lambda V, \{\lambda n_i\}) = \lambda S(U, V, \{n_i\}). \quad (6.38)$$

È interessante notare che le equazioni di stato (6.37) sono invece omogenee di ordine zero rispetto alle coordinate estensive: le coordinate intensive non modificano il loro valore se le coordinate estensive vengono moltiplicate per un fattore di scala.

Relazioni di Eulero

L'omogeneità (6.38) delle equazioni fondamentali consente di fissare la loro forma analitica. Allo scopo, deriviamo le (6.38) rispetto al generico fattore di scala λ :

$$\frac{dU}{d\lambda} = \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \sum_i \frac{\partial U}{\partial(\lambda n_i)} n_i = U \quad (6.39)$$

$$\frac{dS}{d\lambda} = \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} U + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} V + \sum_i \frac{\partial S}{\partial(\lambda n_i)} n_i = S \quad (6.40)$$

Poiché λ è un fattore arbitrario, possiamo porre $\lambda = 1$ nelle (6.39) e (6.40). Tenendo conto delle definizioni delle coordinate intensive (6.6) e (6.5), dalle (6.39) e (6.40) si ottengono le cosiddette relazioni di Eulero nelle due rappresentazioni rispettivamente dell'energia e dell'entropia:

$$U = T S - p V + \sum_i \mu_i n_i, \quad S = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{\mu_i}{T} n_i. \quad (6.41)$$

Possiamo fare due importanti considerazioni sulle relazioni di Eulero:

- 1) Le relazioni di Eulero sono lineari rispetto alle coordinate estensive.
- 2) Se in una data rappresentazione (energia o entropia) sono note tutte le equazioni di stato (6.37), esse possono essere sostituite nella corrispondente relazione di Eulero (6.41). La conoscenza di tutte le equazioni di stato equivale pertanto alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche implicite nelle equazioni fondamentali (6.36).

Relazioni di Gibbs-Duhem

Un'ulteriore importante relazione generale può venire ricavata confrontando, per ciascuna rappresentazione, l'equazione fondamentale (6.36) con la relazione di Eulero (6.41). Consideriamo ad esempio la rappresentazione dell'energia. I differenziali dell'energia calcolati a partire dall'equazione fondamentale e dalla relazione di Eulero sono

$$\text{eq. fondam.:} \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (6.42)$$

$$\text{Eulero:} \quad dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (6.43)$$

Analoghe equazioni si possono scrivere per la rappresentazione dell'entropia.

Uguagliando i secondi membri delle due equazioni (separatamente nelle due rappresentazioni) e semplificando i termini simili si ottengono le relazioni di Gibbs-Duhem nelle due rappresentazioni:

$$S dT - V dP + \sum_i n_i d\mu_i = 0, \quad U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_i n_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = 0. \quad (6.44)$$

Le (6.44) stabiliscono una relazione tra i differenziali delle coordinate intensive.

Se in una data rappresentazione (energia o entropia) sono note tutte le equazioni di stato meno una, l'equazione mancante può essere ricavata, a meno di una costante additiva, dall'integrazione della relazione di Gibbs-Duhem. Una volta note tutte le equazioni di stato, si può ricavare l'equazione fondamentale, naturalmente sempre a meno di una costante additiva.

6.4.3 Sistemi con un componente: grandezze molari

Per i sistemi con un solo componente le equazioni fondamentali possono essere espresse in modo particolarmente semplice.

Lo stato termodinamico di un sistema con un solo componente è individuato da tre coordinate estensive: S, V, n nella rappresentazione dell'energia, U, V, n nella rappresentazione dell'entropia.

Grandezze molari. Per un sistema chiuso con un solo componente è conveniente utilizzare le grandezze molari (energia molare, volume molare, entropia molare), convenzionalmente indicate dalle lettere minuscole:

$$u = U/n, \quad v = V/n, \quad s = S/n. \quad (6.45)$$

Equazioni fondamentali. Le equazioni fondamentali nelle due rappresentazioni dell'energia e dell'entropia

$$U = U(S, V, n), \quad S = S(U, V, n) \quad (6.46)$$

per un sistema chiuso (quindi con n costante) possono essere espresse in termini molari come

$$u = u(s, v), \quad s = s(u, v) \quad (6.47)$$

ed i loro differenziali sono

$$du = T ds - p dv, \quad ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv. \quad (6.48)$$

Si noti che le equazioni fondamentali (6.47) non contengono coordinate estensive e quindi non valgono più le considerazioni circa l'omogeneità.

Dalle (6.48) si vede che per ogni rappresentazione sono definite due coordinate intensive. Se sono note le due corrispondenti equazioni di stato – ad esempio $T(s, v)$ e $p(s, v)$ nella rappresentazione dell'energia – sostituendole nelle (6.48) e integrando, si possono ottenere le equazioni fondamentali (6.47), ovviamente a meno di una costante di integrazione.

Relazioni di Eulero. Partendo dalle relazioni di Eulero (6.41) riferite ad un solo componente

$$U = TS - pV + \mu n, \quad S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}n, \quad (6.49)$$

e dividendo per il numero n di moli si ottengono le relazioni di Eulero per le grandezze molari:

$$u = Ts - pv + \mu, \quad s = \frac{1}{T}u + \frac{p}{T}v - \frac{\mu}{T}. \quad (6.50)$$

Ancora si può osservare che se sono note due equazioni di stato – ad esempio $T(s, v)$ e $p(s, v)$ nella rappresentazione dell'energia – sostituendole nelle (6.50) non si possono ricostruire in modo univoco le equazioni fondamentali, in quanto manca la conoscenza del potenziale chimico μ .

Relazioni di Gibbs-Duhem. Le relazioni di Gibbs-Duhem (6.44) per un sistema con un solo componente diventano

$$s dT - v dp + d\mu = 0, \quad u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right) - d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0. \quad (6.51)$$

Potenziale chimico. Il potenziale chimico μ si può calcolare, a meno di una costante additiva, a partire dalle due equazioni di stato – ad esempio $T(s, v)$ e $p(s, v)$ nella rappresentazione dell'energia – mediante due procedure alternative:

- a) dalle relazioni di Eulero (6.50) una volta ricavata l'equazione fondamentale (6.47),
- b) integrando le relazioni di Gibbs-Duhem (6.51).

6.4.4 Esempio: il gas ideale monoatomico

È utile cercare di capire il significato dei concetti appena introdotti applicandoli ad un sistema particolarmente semplice e ben noto, il gas ideale monoatomico.

Equazioni di stato

Le proprietà note dei gas consentono di scrivere le due equazioni di stato empiriche, cosiddette termica e calorica (§3.1), del gas ideale monoatomico:

$$\text{equazione di stato termica:} \quad pV = nRT, \quad (6.52)$$

$$\text{equazione di stato calorica:} \quad U = (3/2)nRT. \quad (6.53)$$

Le equazioni di stato si ricavano per via sperimentale – dalle leggi di Boyle e Gay-Lussac la (6.52), dalla misura del calore specifico la (6.53) – considerando il limite per basse densità.

A rigore, l'equazione calorica ottenuta dalla misurazione del calore specifico dovrebbe contenere una costante additiva arbitraria. La (6.53) si basa sul modello cinetico del gas ideale, nel quale l'energia interna U è di natura puramente cinetica, e non contiene pertanto costanti additive arbitrarie.

Ricerca dell'equazione fondamentale

Vogliamo ricavare un'equazione fondamentale a partire dalle conoscenze delle equazioni di stato empiriche (6.52) e (6.53).

Notiamo subito che le (6.52) e (6.53) corrispondono alle prime due equazioni di stato (6.37) nella rappresentazione dell'entropia:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}, \quad \frac{1}{T} = \frac{3nR}{2U}. \quad (6.54)$$

È pertanto ragionevole lavorare nella rappresentazione dell'entropia e cercare di determinare l'equazione fondamentale $S = S(U, V, n)$.

Inseriamo le (6.54) nella relazione di Eulero (6.49) per la rappresentazione dell'entropia, ottenendo

$$S = \frac{5}{2} nR - \frac{\mu}{T} n. \quad (6.55)$$

La (6.55) non è evidentemente sufficiente. Per ottenere un'equazione fondamentale dobbiamo esprimere anche la coordinata intensiva μ/T in funzione delle coordinate estensive.

Possiamo affrontare il problema con due differenti procedimenti, il primo di carattere più generale, il secondo limitato a sistemi chiusi ($dn = 0$).

Primo procedimento

Le relazioni di Gibbs-Duhem (6.44) collegano i differenziali delle coordinate intensive. Per un sistema a un componente nella rappresentazione dell'entropia la relazione di Gibbs-Duhem

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - n d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \quad (6.56)$$

consente quindi di esprimere il differenziale della variabile intensiva μ/T in funzione dei differenziali delle altre due variabili intensive, che a loro volta possono venire calcolati differenziando le (6.54) rispetto alle variabili estensive:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= \frac{U}{n} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{n} d\left(\frac{p}{T}\right) \\ &= \frac{U}{n} \left[-\frac{3nR}{2U^2} dU + \frac{3R}{2U} dn \right] + \frac{V}{n} \left[-\frac{nR}{V^2} dV + \frac{R}{V} dn \right] \\ &= -\frac{3}{2} R \frac{dU}{U} - R \frac{dV}{V} + \frac{5}{2} R \frac{dn}{n}. \end{aligned} \quad (6.57)$$

L'integrale indefinito della (6.57)

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{3}{2} R \ln U - R \ln V + \frac{5}{2} R \ln n + \text{costante}, \quad (6.58)$$

una volta inserito nella (6.55), consente di ricavare l'equazione fondamentale per il gas ideale monoatomico a meno di una costante additiva arbitraria:

$$S = \frac{5}{2} nR + \frac{3}{2} nR \ln U + nR \ln V - \frac{5}{2} nR \ln n + \text{costante}. \quad (6.59)$$

La presenza della costante additiva incognita nella (6.59) rende impossibile verificare l'omogeneità dell'equazione.

È più conveniente integrare la (6.57) in modo definito rispetto ad uno stato di riferimento (U_0, V_0, n_0). L'integrale definito della (6.57) è

$$\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 - \frac{3}{2} R \ln \frac{U}{U_0} - R \ln \frac{V}{V_0} + \frac{5}{2} R \ln \frac{n}{n_0}; \quad (6.60)$$

inserendolo nella (6.55) si ottiene l'equazione fondamentale nella forma

$$\begin{aligned} S(U, V, n) &= \frac{5}{2} nR - n \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + \frac{3}{2} nR \ln \frac{U}{U_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} - \frac{5}{2} nR \ln \frac{n}{n_0} \\ &= \frac{5}{2} nR - n \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{n}{n_0}\right)^{-5/2} \right] \end{aligned} \quad (6.61)$$

Possiamo fare alcune semplici osservazioni sull'equazione fondamentale (6.61) che abbiamo così ottenuto:

- L'equazione è l'omogenea rispetto alle variabili estensive U, V, n , come richiesto dal Postulato III.
- L'entropia S è monotona crescente rispetto all'energia U , ancora come richiesto dal Postulato III. La forma analitica mostra anche che la concavità della curva $S(U)$ è rivolta verso il basso.
- La validità dell'equazione fondamentale è limitata alle temperature per cui sono valide le equazioni di stato di partenza (6.52) e (6.53).
- L'equazione contiene un termine costante incognito $(\mu/T)_0$. Formalmente ciò è dovuto al fatto che siamo partiti da due sole equazioni di stato anziché tre. Il risultato è comunque consistente con il fatto che nella Termodinamica dei cicli l'entropia è definita a meno di una costante additiva.

Secondo procedimento

Se il sistema è chiuso, per cui il numero n di moli è costante, si possono considerare le grandezze molari (6.45) e integrare il differenziale (6.48)

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv, \quad (6.62)$$

senza la necessità di ricorrere all'equazione di Gibbs-Duhem.

Sostituendo nella (6.62) le equazioni di stato (6.54) in forma molare

$$\frac{1}{T} = \frac{3R}{2u}, \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{v} \quad (6.63)$$

e integrando si ottiene l'espressione dell'entropia molare:

$$s = s_0 + \frac{3}{2} R \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0}, \quad (6.64)$$

dove s_0 è l'entropia molare relativa ad uno stato termodinamico di riferimento. Per confronto con la (6.61), ponendo $n = n_0 = 1$ si ha che

$$s_0 = \frac{5}{2} R - \left(\frac{\mu}{T} \right)_0. \quad (6.65)$$

Considerazioni finali

L'esercizio fatto qui sopra sul gas ideale consente di determinare la forma analitica di un'equazione fondamentale e di apprezzare le relazioni tra equazione fondamentale ed equazioni di stato per un sistema particolarmente semplice.

Le equazioni fondamentali (6.61) e (6.64) che abbiamo trovato hanno un aspetto poco familiare. In realtà, la loro utilità pratica è piuttosto limitata, in quanto è inusuale avere a che fare con sistemi in cui una delle variabili indipendenti è l'energia interna U . Molto più frequentemente si devono trattare sistemi descritti in termini di coordinate termodinamiche non necessariamente tutte intensive, ad esempio volume e temperatura V, T oppure di volume e pressione V, p . È quindi naturale chiedersi se sia possibile introdurre delle equazioni fondamentali basate su insiemi di coordinate diverse da quelli che abbiamo considerato finora nelle rappresentazioni dell'entropia e dell'energia. È ad esempio possibile avere equazioni fondamentali basate sulle coordinate $T, V, \{n_i\}$ oppure $T, p, \{n_i\}$? A questo problema daremo risposta nel prossimo Capitolo 7, dove verranno introdotte nuove rappresentazioni, alternative a quelle dell'entropia e dell'energia.

Notiamo infine che la (6.60) dà un'espressione del potenziale chimico che dipende dall'energia interna U , oltre che dalle coordinate (T, V, n) . L'introduzione di nuove rappresentazioni nel Capitolo 7 consentirà di arrivare in modo semplice, al § 11.1, ad un'espressione del potenziale chimico dei gas ideali in funzione di sole temperatura e pressione.

Capitolo 7

Equazioni fondamentali alternative

Nei precedenti Capitoli 5 e 6, lo stato termodinamico dei sistemi è stato descritto mediante le coordinate estensive. Sono state considerate due diverse scelte di coordinate estensive, la rappresentazione dell'entropia e la rappresentazione dell'energia. Per ciascuna delle due rappresentazioni, le proprietà termodinamiche dei sistemi sono contenute in una funzione fondamentale

$$S(U, V, \{n_i\}) \quad \text{oppure} \quad U(S, V, \{n_i\}). \quad (7.1)$$

Le due rappresentazioni, dell'energia e dell'entropia, sono collegate da una semplice rotazione di assi nello spazio di Gibbs delle coordinate estensive.

Abbiamo anche visto come, in ciascuna delle due rappresentazioni, ad ogni coordinata estensiva sia associata una coordinata intensiva coniugata (§ 6.1). Le coordinate intensive sono in genere più facilmente controllabili in laboratorio (molti esperimenti si eseguono in condizioni di pressione e temperatura prefissate). In molti casi di interesse pratico è pertanto utile descrivere le proprietà termodinamiche mediante equazioni fondamentali in cui una o più coordinate estensive sono sostituite dalle coordinate intensive coniugate.

7.1 Trasformate di Legendre

Il formalismo matematico che consente un adattamento flessibile della descrizione termodinamica ai diversi tipi di sistemi di interesse pratico, sostituendo quando necessario le coordinate estensive con le coordinate intensive, è basato sulle trasformate di Legendre.

7.1.1 Posizione del problema

Per fissare le idee, consideriamo esplicitamente la rappresentazione dell'energia, e indichiamo rispettivamente con X_i e Y_i le coordinate estensive e le coordinate intensive. La funzione $U(X_1, X_2, X_3, \dots)$ è per ipotesi continua e derivabile e contiene tutta l'informazione termodinamica sul sistema. Ciò significa che, nota la funzione $U(X_1, X_2, X_3, \dots)$, si possono calcolare le sue derivate; abbiamo già visto che le derivate prime rispetto alle coordinate estensive X_i corrispondono alle coordinate intensive Y_i , ad esempio, per un sistema semplice con un componente, T, p, μ . Come vedremo più avanti, derivate di ordine superiore rispetto alle coordinate sia estensive che intensive corrispondono ad ulteriori grandezze che caratterizzano il comportamento termodinamico del sistema; ad esempio i calori specifici, le compressibilità, i coefficienti di espansione termica.

Il problema che ci poniamo ora è il seguente: come è possibile esprimere tutte le proprietà termodinamiche mediante una nuova funzione in cui una o più coordinate estensive sono sostituite dalle corrispondenti coordinate intensive?

Il problema del cambio di variabili non è banale, e lo affronteremo considerando prima un caso unidimensionale.

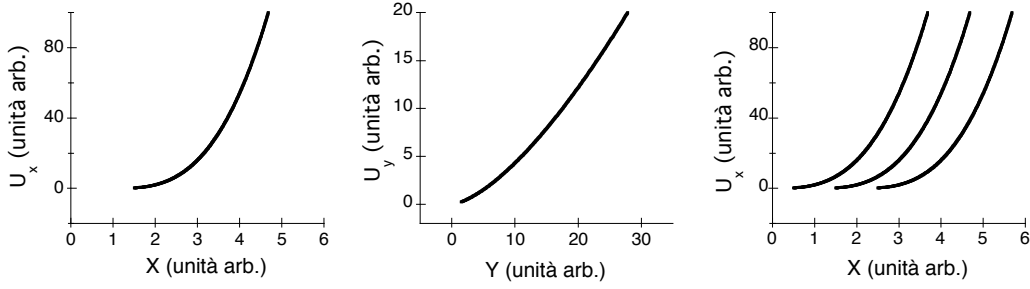


Figura 7.1: Illustrazione del caso unidimensionale descritto nel § 7.1.2. A sinistra la funzione $U_x(X)$ di partenza. Al centro la corrispondente funzione $U_y(Y)$, dove $Y = dU_x/dX$. A destra esempi di diverse funzioni U_x cui corrisponde la stessa funzione $U_y(Y)$ rappresentata al centro.

7.1.2 Caso unidimensionale, soluzione insufficiente

Supponiamo di avere una funzione $U = U_x(X)$, continua e differenziabile (Fig. 7.1, a sinistra). Ad ogni valore di X è possibile associare il valore della derivata prima $Y(X) = dU_x/dX$. Si può così costruire una nuova funzione $U = U_y(Y)$ (Fig. 7.1, al centro).

Ad ogni funzione $U_x(X)$ corrisponde perciò una sola funzione $U_y(Y)$.

È immediato però verificare che alla funzione $U_y(Y)$ corrispondono infinite funzioni $U_x(X)$ (Fig. 7.1, a destra). La trasformazione $U_x(X) \rightarrow U_y(Y)$ ha fatto perdere informazione. La funzione $U_y(Y)$ non contiene tutte le informazioni contenute nella $U_x(X)$, e quindi non sarebbe una buona funzione fondamentale termodinamica.

Esempio: Supponiamo che la funzione $U = U_x(X)$ abbia la forma analitica $U = AX^3$, dove A è una costante. La derivata prima è $Y = dU_x/dX = 3AX^2$. Se è nota la funzione di partenza $U_x = AX^3$, per qualsiasi valore di X sono definiti univocamente i valori di U e delle sue derivate; ad esempio, quando $X = 0$ si ha $U = U_x = 0$ e $Y = 0$.

Sostituendo $X = (Y/3A)^{1/2}$ nella U_x , possiamo ottenere un'espressione di U in funzione di Y : $U_y(Y) = Y^{3/2}/(3^{3/2}A^{1/2})$.

La nuova funzione $U_y(Y)$ non contiene tutta l'informazione contenuta nella funzione di partenza $U_x(X)$. È facile verificare infatti che qualsiasi funzione del tipo $U_x = A(X - X_0)^3$, con X_0 costante, dà origine alla stessa funzione $U_y(Y) = Y^{3/2}/(3^{3/2}A^{1/2})$. In altri termini, se è nota la funzione $U_y(Y)$, per qualsiasi valore di Y è definito univocamente il valore di U , ma non quello di X .

(?) Si ripetano le considerazioni dell'esempio precedente per due altre funzioni di partenza: $U_x = AX^2$ e $U_x = A \ln X$.

7.1.3 Trasformate di Legendre nel caso unidimensionale

Una soluzione al problema che ci siamo posti, di sostituire cioè una variabile indipendente con la corrispondente derivata prima della funzione senza perdere informazioni sul sistema, si basa sul meccanismo delle trasformate di Legendre.

Geometricamente, la curva che rappresenta una funzione $U(X)$ nel piano X, U può essere considerata alternativamente come

- luogo di punti, ciascuno dei quali individuato dalla coppia di coordinate, ascissa e ordinata, (X, U) (Fig. 7.2, a sinistra); come abbiamo visto, è questa rappresentazione che consente di passare in modo naturale dalla rappresentazione dell'entropia a quella dell'energia, e viceversa;
- inviluppo di rette, ciascuna delle quali caratterizzata da una pendenza Y e un'intercetta Φ (Fig. 7.2, al centro); ogni punto della curva è univocamente individuato dalla coppia di valori

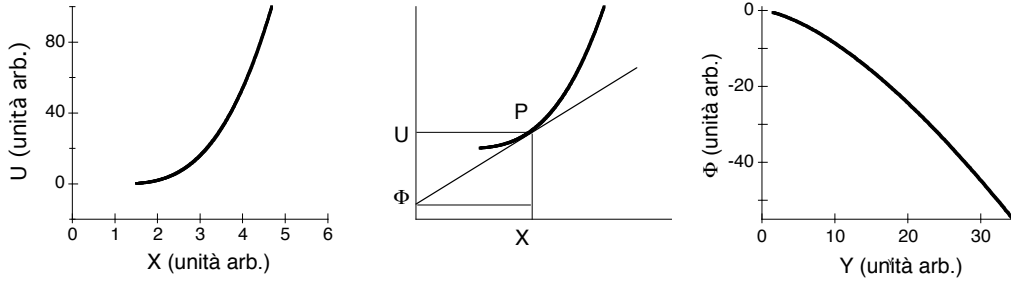


Figura 7.2: Illustrazione del meccanismo della trasformata di Legendre. A sinistra la funzione $U(X)$ di partenza, uguale alla funzione $U_x(X)$ della Fig. 7.1. Il grafico al centro visualizza la relazione tra la variabile X , la funzione U , l'intercetta Φ e la pendenza Y in un generico punto P . A destra la trasformata di Legendre $\Phi(Y) = U - XY$.

(Y, Φ) ; è questa la rappresentazione che considereremo qui sotto per introdurre le trasformate di Legendre.

Pendenza Y e intercetta Φ della retta tangente sono legate dalla relazione (Fig. 7.2, al centro)

$$Y = \frac{U - \Phi}{X}, \quad (7.2)$$

per cui l'intercetta Φ (che ha le stesse dimensioni della funzione U) può essere espressa come

$$\boxed{\Phi = U - YX} \quad (7.3)$$

La funzione $\Phi(Y)$ (Fig. 7.2, a destra) è detta trasformata di Legendre della funzione di partenza $U(X)$. Essa esprime l'intercetta in funzione della pendenza, e corrisponde in modo univoco alla funzione di partenza $U(X)$.

Il differenziale della funzione $\Phi(Y)$ è

$$d\Phi = dU - Y dX - X dY = -X dY \quad (\text{perché } dU = Y dX). \quad (7.4)$$

La funzione $\Phi(Y)$ mantiene inalterato il contenuto informativo della $U(X)$. Dalla $\Phi(Y)$ si può infatti risalire in modo univoco, mediante trasformata inversa, alla $U(X)$.

Sinteticamente, le due funzioni equivalenti sono:

$$\begin{aligned} U &= U(X) & \Phi &= \Phi(Y) \\ dU &= Y dX & d\Phi &= -X dY \\ \frac{dU}{dX} &= Y & \frac{d\Phi}{dY} &= -X \end{aligned} \quad (7.5)$$

collegate dalle trasformate di Legendre:

$$\Phi = U - YX \quad \longleftrightarrow \quad U = \Phi + XY. \quad (7.6)$$

Esempio: Consideriamo ancora la funzione $U(X) = AX^3$ dell'esempio precedente. La derivata prima è $Y = dU/dX = 3AX^2$, per cui $X = (Y/3A)^{1/2}$. La trasformata di Legendre della funzione $U(X)$ è la nuova funzione $\Phi(Y) = U - XY = -2Y^{3/2}/(3^{3/2}A^{1/2})$.

La trasformata inversa è $U(X) = \Phi(Y) + XY$. La conoscenza di $\Phi(Y)$ consente di risalire in modo univoco alla $U(X)$.

(?) Si calcolino le trasformate di Legendre delle due funzioni di partenza: $U_x = AX^2$ e $U_x = A \ln X$.

(?) Cosa succede nel caso $U = AX + B$, cioè nel caso di dipendenza lineare di U da X ?

7.1.4 Trasformate di Legendre in più dimensioni

Passiamo ora a considerare il caso, rilevante per la Termodinamica, di una funzione di più variabili:

$$U = U(X_1, X_2, X_3, \dots) \quad (7.7)$$

$$dU = \sum_i Y_i dX_i, \quad Y_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{(X_j \neq X_i)} \quad (7.8)$$

Generalizzando la (7.3), possiamo calcolare le trasformate di Legendre della funzione $U(X_1, X_2, X_3, \dots)$ rispetto ad una o più coordinate intensive Y_i .

Ad esempio, la trasformata di Legendre relativa alle due coordinate Y_r e Y_s è

$$\begin{aligned} U[Y_r, Y_s] &= \Phi(X_1, \dots, X_{r-1}, Y_r, Y_s, X_{s+1}, \dots) \\ &= U - X_r Y_r - X_s Y_s \end{aligned} \quad (7.9)$$

e il suo differenziale è

$$d\Phi = -X_r dY_r - X_s dY_s + \sum_{i \neq r, s} Y_i dX_i. \quad (7.10)$$

La trasformata inversa della (7.9),

$$\Phi[X_r, X_s] = \Phi + X_r Y_r + X_s Y_s \quad (7.11)$$

restituisce la funzione di partenza $U(X_1, X_2, X_3, \dots)$.

Esempio: Un esempio particolarmente interessante di applicazione delle trasformate di Legendre può essere tratto dalla meccanica analitica. Il comportamento meccanico di un sistema può essere dedotto dalla conoscenza della lagrangiana $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i)$, funzione delle coordinate generalizzate q_i e delle loro derivate temporali $\dot{q}_i$. Alternativamente, si può utilizzare l'hamiltoniana $\mathcal{H}(q_i, p_i)$, funzione delle coordinate generalizzate q_i e dei momenti coniugati $p_i = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{q}_i$. La connessione tra lagrangiana e hamiltoniana è data dalla trasformazione di Legendre

$$-\mathcal{H} = \mathcal{L} - \sum_i p_i \dot{q}_i$$

7.2 Trasformate di Legendre in termodinamica

Applichiamo ora il formalismo delle trasformate di Legendre al caso delle equazioni fondamentali della termodinamica. Ci dedicheremo essenzialmente al caso della rappresentazione dell'energia, che riveste un maggiore interesse pratico, e faremo solo un piccolo cenno alla rappresentazione dell'entropia.

7.2.1 Rappresentazione dell'energia

Partiamo dall'equazione fondamentale e dalla sua forma differenziale

$$U = U(S, V, \{n_i\}), \quad (7.12)$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7.13)$$

e consideriamo le sue possibili trasformate di Legendre.

Entalpia

L'entalpia H è la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla pressione p :

$$U[p] = U + pV = H(S, p, \{n_i\}). \quad (7.14)$$

L'entalpia è funzione delle coordinate indipendenti $S, p, \{n_i\}$. Il suo differenziale è

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= T dS + V dp + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Energia libera di Helmholtz

L'energia libera di Helmholtz F è la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla temperatura T :

$$U[T] = U - TS = F(T, V, \{n_i\}). \quad (7.16)$$

L'energia libera di Helmholtz è funzione delle coordinate indipendenti $T, V, \{n_i\}$. Il suo differenziale è

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (7.17)$$

Nota: Nella letteratura di lingua tedesca la funzione di Helmholtz è indicata con la lettera A (da "Arbeit" = lavoro). La lettera A è anche suggerita dalla IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs G (detta anche entalpia libera) è la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto a temperatura T e pressione p :

$$U[T, p] = U - TS + pV = G(T, p, \{n_i\}). \quad (7.18)$$

L'energia libera di Gibbs può anche essere considerata la trasformata di Legendre dell'entalpia H rispetto alla temperatura T , oppure della funzione di Helmholtz F rispetto alla pressione p .

L'energia libera di Gibbs è funzione delle coordinate indipendenti $T, p, \{n_i\}$. Il suo differenziale è

$$\begin{aligned} dG &= dU - T dS - S dT + p dV + V dp \\ &= -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Potenziale gran-canonico

Il potenziale gran-canonico Ω è la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla temperatura T e ai potenziali chimici μ_i :

$$U[T, \{\mu_i\}] = U - TS - \sum_i \mu_i n_i = \Omega(T, V, \{\mu_i\}). \quad (7.20)$$

Il potenziale gran-canonico è funzione delle coordinate indipendenti $T, V, \{\mu_i\}$. Il differenziale è

$$\begin{aligned} d\Omega &= dU - T dS - S dT - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i \\ &= -S dT - p dV - \sum_i n_i d\mu_i. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Nel caso di un sistema con un solo componente, il potenziale gran-canonico è

$$\Omega[T, \mu] = U - TS - \mu n = \Omega(T, V, \mu), \quad (7.22)$$

funzione delle coordinate indipendenti T, V, μ . Il suo differenziale è

$$\begin{aligned} d\Omega &= dU - T dS - S dT - \mu dn - n d\mu \\ &= -S dT - p dV - n d\mu. \end{aligned} \quad (7.23)$$

7.2.2 Conseguenze dell'omogeneità dell'equazione fondamentale

Nel § 6.4 abbiamo visto che l'omogeneità delle equazioni fondamentali porta alle relazioni di Eulero (6.41). In particolare, la relazione di Eulero per la rappresentazione dell'energia è

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i. \quad (7.24)$$

È facile, a partire dalla (7.24), trovare le relazioni di Eulero per le funzioni H, F, G, Ω :

$$H = U + pV = TS + \sum_i \mu_i n_i \quad (7.25)$$

$$F = U - TS = -pV + \sum_i \mu_i n_i \quad (7.26)$$

$$G = U + pV - TS = \sum_i \mu_i n_i \quad (7.27)$$

$$\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i n_i = -pV \quad (7.28)$$

Nota: La progressiva riduzione del numero di termini a secondo membro nel passare dalla (7.24) alle (7.25) e (7.26) e infine alla (7.27) è dovuta alla progressiva sostituzione delle variabili estensive, rispetto alle quali la funzione è omogenea di ordine 1, alle variabili intensive, rispetto alle quali la funzione è omogenea di ordine 0.

Energia libera di Gibbs e potenziale chimico

È utile approfondire l'espressione (7.27) relativa all'energia libera di Gibbs. Per un sistema con un solo componente, la relazione di Eulero (7.27) diviene

$$G = \mu n, \quad (7.29)$$

da cui è immediato vedere che il potenziale chimico μ corrisponde all'energia libera di Gibbs molare:

$$\mu = \frac{G}{n} = g. \quad (7.30)$$

Un importante caso limite

Ci si può chiedere se ha senso sostituire *tutte* le coordinate estensive con le corrispondenti coordinate intensive. Eseguendo la trasformata di Legendre rispetto a tutte le coordinate e confrontando il risultato con la relazione di Eulero (7.24) si trova

$$U[T, p, \{n_i\}] = U - TS + pV - \sum_i \mu_i n_i = 0. \quad (7.31)$$

Evidentemente la trasformata di Legendre rispetto a tutte le coordinate termodinamiche estensive è priva di significato. Sostituendo tutte le coordinate estensive con le coordinate intensive si perde infatti l'informazione fondamentale circa le dimensioni del sistema.

Nota: Può essere istruttivo fare un confronto con il caso della trasformazione canonica tra formalismo lagrangiano e formalismo hamiltoniano. Consideriamo il caso semplicissimo di una particella in moto libero. La funzione di Lagrange è $\mathcal{L} = mv^2/2$, il momento coniugato è $p = d\mathcal{L}/dv$ e la funzione di Hamilton è $\mathcal{H} = pv - \mathcal{L} = mv^2/2$.

La trasformata rispetto a tutte le variabili (in questo esempio una sola) rimane in questo caso significativa. Perché?

7.2.3 Rappresentazione dell'entropia

Anche nella rappresentazione dell'entropia è possibile generare nuove equazioni fondamentali a partire dalla funzione $S(U, V, \{n_i\})$ mediante trasformate di Legendre. Le nuove funzioni vengono

talora chiamate funzioni di Massieu. Ad esempio:

$$S[1/T] = S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \quad (7.32)$$

$$S[p/T] = S - \frac{p}{T}V \quad (7.33)$$

$$S[1/T, p/T] = S + \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V = -\frac{G}{T}. \quad (7.34)$$

7.3 Relazioni matematiche tra le grandezze termodinamiche

Concludiamo questo capitolo, a carattere piuttosto formale, con alcune relazioni matematiche che vengono usate molto frequentemente in Termodinamica, tipicamente per collegare grandezze agevolmente misurabili a grandezze non misurabili, o per ridurre il numero di variabili di un problema.

7.3.1 Relazioni di Maxwell

Data una funzione $Z = Z(x_1, x_2, \dots, x_n)$ di n variabili, continua e dotata di tutte le derivate prime e seconde, si dimostra l'invarianza delle derivate parziali seconde miste rispetto allo scambio delle variabili indipendenti:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x_k \partial x_i}. \quad (7.35)$$

Consideriamo ora i differenziali delle prime quattro funzioni termodinamiche introdotte al § 7.2:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7.36)$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7.37)$$

$$dF = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7.38)$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7.39)$$

I differenziali (7.36) - (7.39) hanno tutti la forma

$$\begin{aligned} dZ &= M dx + N dy + \sum_i \mu_i dn_i \\ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right) dy + \sum_i \mu_i dn_i. \end{aligned} \quad (7.40)$$

Facendo uso della (7.35), si può ricavare dalla (7.40) la relazione

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (7.41)$$

Applicando la (7.41) a ciascuna delle (7.36)-(7.39) si ottengono le seguenti *relazioni di Maxwell*:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (7.42)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (7.43)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (7.44)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.45)$$

Si noti che altre relazioni di Maxwell si possono ottenere coinvolgendo anche i termini $\mu_i dn_i$ oppure eventuali termini di lavoro generalizzato $dW_j^* = \xi_j^* dX_j^*$.

Ci siamo limitati qui a considerare le relazioni di Maxwell di cui faremo uso più frequente nel seguito.

Esempio: Al § 10.1 studieremo in dettaglio il bilancio energetico di un sistema chiuso sottoposto a compressione in condizioni isoterme, partendo dal differenziale dell'energia $dU = T dS - p dV$ e riscrivendolo in funzione delle variabili T e p . Poiché per ipotesi $dT = 0$, si trova

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

La relazione di Maxwell (7.45) consente di trasformare la derivata dell'entropia S rispetto alla pressione p nella derivata del volume V rispetto alla temperatura T :

$$dU = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

Le due derivate parziali corrispondono a grandezze facilmente misurabili, il coefficiente di espansione termica β e la compressibilità isoterma χ_T , di cui ci occuperemo diffusamente nel Cap. 9:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

7.3.2 Altre utili identità matematiche

Supponiamo di avere tre variabili x, y, z collegate da una relazione implicita

$$F(x, y, z) = 0. \quad (7.46)$$

Esplicitiamo e differenziamo separatamente $x(y, z)$ e $y(x, z)$:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz, \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz. \quad (7.47)$$

Sostituiamo nel differenziale dx di sinistra l'espressione del differenziale dy di destra, e otteniamo

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z - 1 \right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz = 0. \quad (7.48)$$

Se scegliamo x e z come variabili indipendenti, l'equazione (7.48) deve essere soddisfatta per qualsiasi valore di dx e dz . Devono cioè essere identicamente nulle entrambe le espressioni tra parentesi quadra.

Annullando l'espressione nella prima parentesi quadra della (7.48) si ottiene la relazione

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}}. \quad (7.49)$$

Annullando l'espressione nella seconda parentesi quadra della (7.48) si ottiene la relazione

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x, \quad (7.50)$$

cioè

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1}. \quad (7.51)$$

Si verifica che le relazioni (7.49) e (7.51) valgono anche nel caso esistano più di tre variabili indipendenti, ad esempio per una relazione implicita $F(x, y, z, w) = 0$.

Le relazioni (7.49) e (7.51), come le relazioni di Maxwell, sono frequentemente utilizzate per modificare talune equazioni tra grandezze termodinamiche ed esprimerle in funzione di grandezze facilmente misurabili.

Esempio 1: Al § 9.4, nella dimostrazione della relazione che intercorre tra calori specifici a pressione e a volume costante, faremo uso della (7.49) per trasformare

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Esempio 2: Al § 10.4, dedicato allo studio dell'espansione libera adiabatica di un gas, faremo uso della (7.50) per svolgere la relazione tra pressione e temperatura a volume costante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Esempio 3: Al § 9.4, dedicato alle relazioni tra le funzioni risposta, faremo uso della (7.50) per esprimere il coefficiente di espansione termica in modo alternativo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Capitolo 8

I potenziali termodinamici

In questo Capitolo 8 studieremo più in dettaglio il significato fisico e l'utilizzazione pratica dell'energia interna U e delle sue trasformate di Legendre H, F, G , che sono state introdotte in modo formale nel Capitolo 7.

Le quattro funzioni, spesso chiamate anche *potenziali termodinamici* per motivi che risulteranno chiari nel seguito, descrivono le proprietà termodinamiche dei sistemi in funzione di diversi insiemi di coordinate termodinamiche; esplicitamente:

$$\begin{array}{ll} U(S, V, \{n_i\}, \{X_j\}) & H(S, p, \{n_i\}, \{X_j\}) \\ F(T, V, \{n_i\}, \{X_j\}) & G(T, p, \{n_i\}, \{X_j\}) \end{array} \quad (8.1)$$

Le differenze tra le quattro funzioni elencate nella (8.1) riguardano le prime due coordinate termodinamiche. Appare quindi subito evidente che si utilizza l'energia interna U per i sistemi nei quali si possono tenere sotto controllo l'entropia S e il volume V , si utilizza l'entalpia H per i sistemi nei quali si possono tenere sotto controllo l'entropia S e la pressione p , e così via.

Nel seguito, esamineremo separatamente il ruolo e l'utilizzo di ognuna delle funzioni U, H, F e G . Per ogni funzione considereremo le stesse tre diverse applicazioni:

1. Uso della funzione per descrivere le proprietà di equilibrio e le trasformazioni reversibili di sistemi semplici descritti dalle coordinate termodinamiche indipendenti della funzione.

Come vedremo, sarà particolarmente interessante considerare

- il calore scambiato reversibilmente a volume V oppure a pressione p costante (confronto tra le funzioni U ed H),
- il lavoro reversibile di compressione, svolto a entropia S costante oppure a temperatura T costante (confronto tra le funzioni U e F).

2. Studio di processi che avvengono in sistemi composti, per determinare il segno delle variazioni della funzione termodinamica considerata nel passaggio da uno stato iniziale di equilibrio vincolato ad uno stato finale di equilibrio non vincolato.

Tali variazioni sono sempre negative per le quattro funzioni U, H, F e G , e inoltre

- nel caso di processi irreversibili corrispondono alle variazioni positive di entropia del sistema isolato costituito dal sistema in studio e dal suo ambiente (globalmente indicati come “universo” termodinamico);
- nel caso di processi reversibili misurano il lavoro massimo ottenibile a seguito della rimozione dei vincoli (da cui il nome di *potenziali termodinamici*).

3. Enunciato delle condizioni di equilibrio termodinamico.

Nel § 8.5 accenneremo ai processi che comportano variazioni delle coordinate n_i nei sistemi chiusi (reazioni chimiche, trasporto di materia e transizioni di fase) nonché al significato del potenziale gran-canonical Ω , definito nella (7.20).

8.1 Energia interna U

Come abbiamo visto, le proprietà termodinamiche di un sistema possono essere riassunte nell'equazione fondamentale

$$U = U(S, V, \{n_i\}, \{X_j\}), \quad (8.2)$$

dove S e V sono rispettivamente l'entropia e il volume del sistema, n_i sono le quantità molari del componente i -mo. Con $\{X_j\}$ abbiamo indicato per completezza le ulteriori coordinate termodinamiche necessarie a descrivere eventuali proprietà magnetiche, elastiche, etc. Nel seguito di questo capitolo, per semplificare la notazione, ne terremo conto solo quando necessario.

8.1.1 Sistemi semplici all'equilibrio

Per un sistema semplice in condizioni di equilibrio termodinamico, il differenziale della (8.2),

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_j \xi_j dX_j, \quad (8.3)$$

rappresenta il bilancio energetico di una trasformazione infinitesima reversibile. Trascurando le coordinate $\{X_j\}$,

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (8.4)$$

Seguendo l'approccio già anticipato al § 6.3, esaminiamo ora più in dettaglio i diversi termini che compaiono a secondo membro della (8.4), considerando alcuni casi particolari.

Sistemi chiusi e isolati

Un sistema chiuso ed isolato non varia il suo volume e non scambia né energia né materia con l'ambiente, per cui la (8.4) diviene

$$dU = TdS + \sum_i \mu_i dn_i = 0, \quad (8.5)$$

dove i differenziali dn_i si riferiscono a variazioni all'interno del sistema, dovute tipicamente a reazioni chimiche oppure a trasformazioni di fase. La variazione dS di entropia non può dipendere dallo scambio di calore con l'ambiente, perché il sistema è isolato; essa può essere dovuta solo a variazioni dei valori n_i all'interno del sistema; se $dn_i = 0$ per ogni i , allora anche $dS = 0$ e quindi $dU = 0$.

Lavoro di compressione

Il secondo termine a destra nella (8.4), $-pdV = dW$, rappresenta il lavoro di compressione fatto reversibilmente sul sistema. Il lavoro di compressione può essere considerato come una misura dell'interazione del sistema con il campo della pressione esterna.

Per un sistema in cui tutte le coordinate estensive restano costanti ad esclusione del volume V , la variazione di energia interna è uguale al lavoro di compressione W :

$$\boxed{dU = -pdV, \quad \Delta U = W} \quad [dS = 0, \quad dn_i = 0, \quad dX_j = 0] \quad (8.6)$$

Nota: In un processo reversibile di compressione, la pressione interna del sistema è uguale alla pressione esterna.

Lavoro generalizzato

I termini della sommatoria $\sum_j dW_j^* = \sum_j \xi_j dX_j$ nella (8.3) rappresentano variazioni dell'energia interna dovute a contributi reversibili di lavoro generalizzato. Anche i termini di lavoro generalizzato descrivono le interazioni del sistema con campi esterni.

Alcuni esempi sono riportati nella Tabella 8.1.

Tabella 8.1: Alcuni esempi di lavoro generalizzato.

Lavoro di magnetizzazione	$dW_m = \mathcal{H} dM$	§ 3.6
Lavoro di polarizzazione	$dW_p = \mathcal{E} dP$	§ 3.7

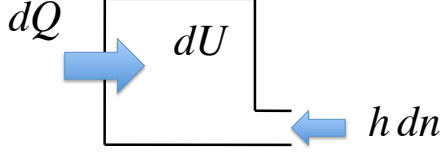


Figura 8.1: Sistema aperto con un componente. La variazione di energia è dovuta all'apporto di calore e di materia che trasporta entalpia molare.

Sistemi chiusi non isolati - Calore scambiato

Se $dn_i = 0$ (sistema chiuso privo di reazioni interne), il primo termine della (8.4) rappresenta il calore assorbito reversibilmente dal sistema in una trasformazione infinitesima:

$$T dS = dQ_{\text{rev}}. \quad (8.7)$$

Se il sistema è anche mantenuto a volume costante $dV = 0$, il calore scambiato reversibilmente corrisponde alla variazione di energia interna:

$$\boxed{dU = dQ_{\text{rev}}, \quad \Delta U = Q_{\text{rev}}} \quad [dV = 0, \quad dn_i = 0, \quad dX_j = 0] \quad (8.8)$$

In questo caso, la capacità termica a volume costante è legata all'energia interna dalla relazione

$$C_v = \left(\frac{dQ_{\text{rev}}}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (8.9)$$

Sistemi aperti, i termini $\mu_i dn_i$

Consideriamo ora un sistema aperto, cioè un sistema in grado di scambiare materia con l'ambiente circostante. Per semplicità, supponiamo che il sistema abbia un solo componente e non possa scambiare lavoro con l'ambiente, per cui $dV = 0$ (Fig. 8.1).

La (8.4) diviene $dU = T dS + \mu dn$.

Introducendo le grandezze molari, per cui $T dS = T d(ns)$, e ricordando che per la (7.30) il potenziale chimico corrisponde alla funzione di Gibbs molare $\mu = g = u + pv - Ts = h - Ts$, si ottiene

$$\begin{aligned} dU &= T d(ns) + (u + pv - Ts) dn \\ &= Tn ds + h dn. \end{aligned} \quad (8.10)$$

La (8.10) dice che la variazione di energia interna dU di un sistema aperto può essere decomposta nella somma di due contributi:

- scambio reversibile di calore $dQ_{\text{rev}} = Tn ds$, che comporta la variazione ds dell'entropia molare del sistema;
- scambio di materia dn che trasporta entalpia molare $h = u + pv$; al contributo dell'energia molare u trasportata dalla materia si deve aggiungere il contributo dovuto all'introduzione del volume $v dn$ nell'ambiente a pressione p .

La variazione totale di entropia $dS = n ds + s dn$ non è quindi riconducibile solo allo scambio di calore dQ (si riveda l'equazione 6.13 al § 6.2).

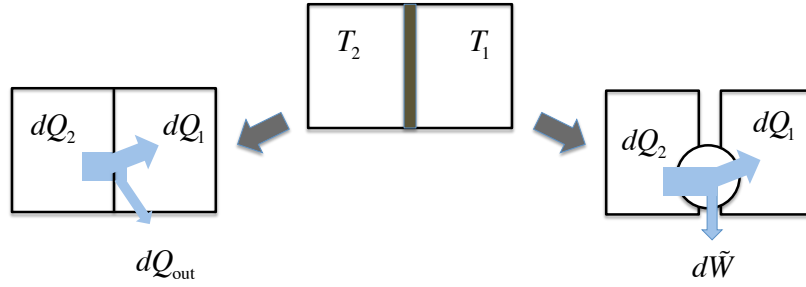


Figura 8.2: Un sistema composito a volume costante mantenuto in equilibrio vincolato da una parete adiabatica (al centro). La rimozione della parete adiabatica innesca un processo di scambio di energia tra i due sotto-sistemi. Il sistema deve mantenere inalterata la sua entropia. Sono illustrati due possibili processi: uno completamente irreversibile (a sinistra), con emissione di calore; l'altro reversibile (a destra) con l'ausilio di un motore di Carnot ed emissione di lavoro.

Sistemi chiusi, i termini $\mu_i dn_i$

Approfondiremo più avanti, al § 8.5, il significato dei termini $\mu_i dn_i$ della (8.4) nel caso di sistemi chiusi. Per ora ci limitiamo a ricordare che le variazioni di n_i nei sistemi chiusi possono essere dovute a reazioni chimiche o a transizioni di fase.

8.1.2 Processi termodinamici ed energia interna

Nel § 6.3 abbiamo accennato al fatto che, in un sistema composito chiuso con entropia e volume totali costanti, la rimozione di uno o più vincoli innesca un processo termodinamico che porta il sistema ad uno stato di equilibrio non vincolato con energia U minore dello stato vincolato di partenza.

Vogliamo ora studiare più a fondo questo tipo di processi termodinamici

$$\left[\begin{array}{c} \text{Sistema composito} \\ \text{(equilibrio vincolato)} \end{array} \right] \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{Sistema semplice} \\ \text{(equilibrio non vincolato)} \end{array} \right]$$

Approfondiremo qui il caso dell'energia interna U ; considereremo più avanti i casi delle altre funzioni termodinamiche.

Nota: Si ricordi che la (8.4) vale per i sistemi semplici all'equilibrio, e non è sufficiente a descrivere lo stato termodinamico di un sistema composito. Lo stato di un sistema composito è infatti noto se si conoscono, in aggiunta a $S, V, \{n_i\}$ anche le corrispondenti coordinate di tutti i sotto-sistemi meno uno. Ad esempio, per un sistema diviso in due sotto-sistemi è necessario conoscere anche $S^{(1)}, V^{(1)}, \{n_i^{(1)}\}$ oppure $S^{(2)}, V^{(2)}, \{n_i^{(2)}\}$.

Incominciamo con degli esempi concreti (il primo peraltro già accennato al § 6.3) e procediamo poi alle opportune generalizzazioni. I due esempi seguenti riguardano processi di riequilibrio interno tra sotto-sistemi rispettivamente a temperature oppure a pressioni diverse.

Esempio 1

Un sistema mantenuto a volume e composizione costanti è diviso in due sotto-sistemi di uguale capacità termica ($C_{1v} = C_{2v} = C_v$) e di temperature rispettivamente T_1 e T_2 , con $T_2 > T_1$. I due sottosistemi sono inizialmente separati da una parete adiabatica (Fig. 8.2, al centro). Ad un certo istante l'isolamento della parete viene rimosso, e i due sistemi si scambiano calore fino a raggiungere l'equilibrio termico alla temperatura T_f . Imponiamo che il processo avvenga mantenendo inalterata l'entropia S del sistema. Per l'intero sistema quindi $dS = dV = dn_i = 0$.

Consideriamo i due casi estremi: a) processo completamente irreversibile e b) processo perfettamente reversibile.

- a) La termalizzazione dei due sotto-sistemi avviene mediante trasferimento *irreversibile* di calore. Affinché l'entropia totale del sistema rimanga invariata, è necessario che il calore $|Q_2|$ ceduto dal serbatoio caldo venga solo in parte assorbito dal serbatoio freddo in quantità $|Q_1|$ e per il rimanente ceduto all'esterno in quantità $|Q_{\text{out}}|$ (Fig. 8.2, a sinistra). Le quantità infinitesime di calore sono legate dalla relazione

$$|dQ_2| = |dQ_1| + |dQ_{\text{out}}|. \quad (8.11)$$

Per calcolare le quantità finite di calore scambiate nell'intero processo, è conveniente determinare prima la temperatura T_f dello stato finale di equilibrio.

Lo stato finale di equilibrio non vincolato ha, per ipotesi, volume V ed entropia S uguali allo stato iniziale di equilibrio vincolato. Per determinare T_f , possiamo perciò considerare, per ciascuno dei due sotto-sistemi, una trasformazione reversibile che lo porta alla temperatura finale T_f , imponendo che la variazione totale di entropia sia nulla:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ_2}{T} = C_v \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + C_v \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = 0. \quad (8.12)$$

Dalla (8.12) è facile ricavare il valore della temperatura finale di equilibrio:

$$\ln \frac{T_f}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_f = \sqrt{T_1 T_2}. \quad (8.13)$$

Nota la temperatura finale di equilibrio T_f , si possono calcolare le quantità di calore:

$$Q_1 = C_v(T_f - T_1) > 0; \quad Q_2 = C_v(T_f - T_2) < 0; \quad (8.14)$$

$$|Q_{\text{out}}| = |Q_2| - |Q_1| = C_v \left(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1} \right)^2. \quad (8.15)$$

Per mantenere inalterata la sua entropia S , il sistema deve quindi cedere all'ambiente circostante una quantità di calore Q_{out} , riducendo pertanto la sua energia interna, $\Delta U = Q_{\text{out}} < 0$. In corrispondenza, l'ambiente assorbe calore e aumenta la sua entropia.

La trasformazione considerata è irreversibile. La riduzione di energia interna del sistema non isolato corrisponde ad un aumento di entropia dell'universo termodinamico (sistema isolato) composto dal sistema considerato e dal suo ambiente.

- b) La termalizzazione dei due sotto-sistemi viene fatta avvenire in modo *reversibile*, collegando i due sotto-sistemi tramite un motore di Carnot (Fig. 8.2, a destra). La condizione che l'entropia dello stato iniziale e finale siano uguali porta ancora alla (8.12) e alla temperatura di equilibrio finale (8.13) $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$. Anche le quantità di calore Q_1 e Q_2 sono ancora date dalla (8.14).

Mentre però nel caso della trasformazione completamente irreversibile il sistema espelle calore $|Q_{\text{out}}|$, nel caso della trasformazione reversibile il sistema produce lavoro $|\tilde{W}| = |Q_2| - |Q_1|$. Ancora si ha una riduzione dell'energia interna del sistema, dovuta però alla produzione di lavoro, $\Delta U = \tilde{W} < 0$.

- (?) Quale sarebbe stata la temperatura dello stato di equilibrio finale se il processo di termalizzazione irreversibile (caso a dell'esempio precedente) fosse avvenuto in un sistema isolato?

Esempio 2

Il secondo esempio è proposto sotto forma di problema.

Si consideri un sistema costituito da un gas racchiuso in un cilindro e separato in due sottosistemi a pressione diversa da un pistone bloccato. Se il pistone viene lasciato libero di muoversi, il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio non vincolato. Nell'ipotesi che entropia S e volume V rimangano costanti, si mostri che l'energia interna U diminuisce.

Come nell'esempio precedente, si considerino i due casi estremi di un processo completamente irreversibile e di un processo reversibile.

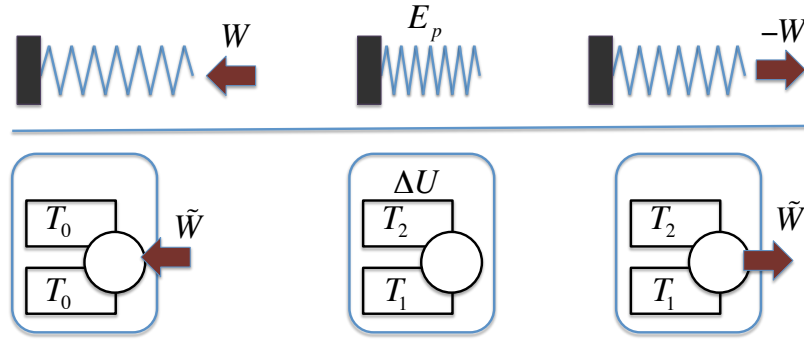


Figura 8.3: Parte superiore: il lavoro W fatto comprimendo una molla elastica è immagazzinato sotto forma di energia potenziale e può essere recuperato lasciando espandere la molla. Parte inferiore: il lavoro fatto su un sistema termodinamico a volume ed entropia costanti può essere immagazzinato sotto forma di energia interna mediante un ciclo di Carnot frigorifero, e può essere recuperato invertendo il verso del ciclo.

Conclusioni generalizzate

Generalizzando i due esempi precedenti, si possono trarre le seguenti conclusioni riguardo ai processi che avvengono nei sistemi composti chiusi con entropia S e volume V costanti a seguito della rimozione di vincoli interni.

1. Per un processo generico, $\Delta U = Q + \tilde{W} < 0$ dove $\tilde{W}$ è il lavoro che il sistema può scambiare con l'ambiente a seguito di modifiche alla sua struttura interna.
2. Nei processi completamente *irreversibili* il sistema cede calore all'ambiente senza svolgere lavoro: $\Delta U = Q < 0$.
3. Nei processi perfettamente *reversibili* non c'è cessione di calore all'ambiente, la riduzione di energia interna corrisponde a lavoro fatto sull'ambiente ircostante: $\Delta U = \tilde{W} < 0$.

La variazione di energia interna ΔU misura quindi il lavoro massimo che può essere ottenuto nella trasformazione dallo stato iniziale di equilibrio vincolato allo stato finale di equilibrio non vincolato.

Più in generale, un sistema composito mantenuto ad entropia e volume costanti può immagazzinare o cedere energia scambiando reversibilmente lavoro $\tilde{W}$ con l'ambiente (Fig. 8.3): il lavoro fatto reversibilmente sul sistema può consentire di separare due o più sottosistemi in equilibrio vincolato, l'eliminazione reversibile dei vincoli consente di riottenere la stessa quantità di lavoro.

L'energia interna U rappresenta pertanto una sorta di energia potenziale per il lavoro $\tilde{W}$. Da qui l'appellativo “potenziale termodinamico” attribuito all'energia interna e, come vedremo nei prossimi paragrafi, anche alle altre funzioni termodinamiche H, F, G .

Nota: Qui e nel seguito indichiamo con $\tilde{W}$ il lavoro scambiato con l'ambiente da un sistema composito in concomitanza con l'eliminazione o l'inserimento di vincoli.

8.1.3 Irreversibilità e riduzione dell'energia interna

Al § 6.3 abbiamo dimostrato in modo formale che il principio di massimo dell'entropia nei sistemi isolati può essere riformulato come principio di minimo dell'energia interna nei sistemi a entropia S e volume V costanti.

L'esempio 1 considerato sopra consente di mostrare in modo più intuitivo come la riduzione dell'energia interna U nelle trasformazioni irreversibili di un sistema chiuso a S e V costanti sia conseguenza del Postulato II del § 5.3 (principio di aumento dell'entropia nei sistemi isolati).

Il sistema isolato è in questo caso la somma del sistema in considerazione e del suo ambiente, che per consuetudine viene chiamata “universo termodinamico” o semplicemente “universo”. Per definizione un universo termodinamico è quindi un sistema isolato (che non necessariamente coincide con l'Universo dell'astronomia e della cosmologia).

Poiché per ipotesi l'entropia del sistema non varia ($\Delta S_s = 0$), la variazione di entropia dell'universo termodinamico è dovuta unicamente alla variazione di entropia dell'ambiente (ΔS_a) e deve essere positiva per il Postulato II del § 5.3:

$$\Delta S_s + \Delta S_a = \Delta S_a \geq 0 \quad (8.16)$$

1. Nel caso di un processo completamente irreversibile (Fig. 8.2 a sinistra) il sistema riduce la sua energia interna emettendo calore $\Delta U_s = -|Q_{\text{out}}| = Q_s < 0$. Il calore viene assorbito dall'ambiente provocando un aumento della sua energia interna, $\Delta U_a = +|Q_{\text{out}}| = Q_a = -Q_s = -\Delta U_s > 0$.

Pertanto, poiché il volume del sistema è per ipotesi costante $\Delta V_s = 0$:

$$T_a \Delta S_a = \Delta U_a = -\Delta U_s > 0, \quad (8.17)$$

cioè l'aumento di entropia dell'universo corrisponde alla riduzione di energia interna del sistema $\Delta U_s < 0$.

2. Nel caso estremo di un processo perfettamente reversibile (Fig. 8.2 a destra) il sistema riduce la sua energia interna svolgendo lavoro reversibile sull'ambiente $\Delta U_s = -|\bar{W}_{\text{out}}|$. Si noti che tale lavoro reversibile non provoca aumento di energia interna dell'ambiente, $\Delta U_a = 0$, per cui anche $\Delta S_a = 0$. Processi reversibili nei sistemi isolati avvengono senza variazione dell'entropia (nella Termodinamica dei cicli è una conseguenza del teorema di Clausius, § 4.4).

8.1.4 Condizione di equilibrio

Le considerazioni fatte fin qui confermano quanto già visto al § 6.3: per un sistema chiuso con entropia S e volume V costanti l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo dell'energia interna U . Qualsiasi deviazione dallo stato di equilibrio, reversibile o irreversibile, comporta un aumento dell'energia interna U . Le condizioni di equilibrio e della sua stabilità sono, rispettivamente:

$$\delta U = 0, \quad \Delta U > 0. \quad (8.18)$$

Si noti che nei sistemi non isolati gli spostamenti dall'equilibrio non sono necessariamente virtuali (come invece avviene per i sistemi isolati nella rappresentazione dell'entropia).

8.2 Entalpia H

Come abbiamo visto al § 7.2, l'entalpia H si ottiene attraverso la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla pressione, per cui

$$H = U + pV = H(S, p, \{n_i\}), \quad (8.19)$$

dove S e p sono rispettivamente l'entropia e la pressione del sistema, e n_i sono le quantità molari dei componenti. Non ci occuperemo ulteriormente, in questo capitolo, di eventuali coordinate generalizzate X_j .

8.2.1 Sistemi semplici all'equilibrio

Il differenziale della (8.19) è

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (8.20)$$

È importante mettere in luce le analogie e le differenze tra la (8.20) e la (8.4), cioè tra i differenziali dell'energia U e dell'entalpia H .

La differenza tra i due differenziali riguarda il secondo termine, $p dV$ per l'energia interna, $V dp$ per l'entalpia. Il termine $V dp$ non rappresenta un lavoro; pertanto, al contrario della (8.4), la (8.20) non rappresenta un bilancio energetico conforme al Primo Principio.

Sistemi chiusi - Calore scambiato

Se $dn_i = 0$ (sistema chiuso e privo di reazioni interne), il primo termine della (8.20) rappresenta ancora il calore assorbito reversibilmente dal sistema in una trasformazione infinitesima:

$$T dS = dQ_{\text{rev}}. \quad (8.21)$$

Se il sistema è anche mantenuto a pressione costante, $dp = 0$, il calore scambiato reversibilmente corrisponde alla variazione di entalpia:

$$\boxed{dH = dQ_{\text{rev}}, \quad \Delta H = Q_{\text{rev}}} \quad [p = \text{costante}] \quad (8.22)$$

In questo caso, la capacità termica a pressione costante è legata all'energia interna dalla relazione

$$C_p = \left(\frac{dQ_{\text{rev}}}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (8.23)$$

Nota: Il termine “entalpia” è derivato dal verbo greco antico *enthalpo*=riscaldare.

È importante a questo punto confrontare le (8.22) e (8.23) relative all'entalpia con le corrispondenti (8.8) e (8.9) relative all'energia interna.

Come il calore assorbito a volume costante è uguale alla variazione di energia interna, così il calore scambiato a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia.

Schematicamente:

$$\begin{array}{llll} V = \text{costante} & \Rightarrow & dW = 0 & \Rightarrow & dQ = dU \\ p = \text{costante} & \Rightarrow & dW \neq 0 & \Rightarrow & dQ \begin{cases} \neq dU \\ = dH = dU + p dV \end{cases} \end{array}$$

Esempio: Nel gas ideale monoatomico, l'energia interna e la capacità termica a volume costante sono rispettivamente

$$U = \frac{3}{2}nRT; \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}nR. \quad (8.24)$$

L'entalpia e la capacità termica a pressione costante sono invece

$$H = U + pV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2}nR. \quad (8.25)$$

Si noti che nella pratica molte trasformazioni avvengono in condizioni di pressione costante (spesso la pressione atmosferica) piuttosto che di volume costante. Da qui uno dei motivi di utilizzazione dell'entalpia.

Sistemi aperti

Consideriamo ora un sistema aperto con un solo componente, mantenuto a pressione costante ($dp = 0$). La (8.20) diviene $dH = T dS + \mu dn$.

Introducendo le grandezze molari e ricordando che $\mu = g = u + pv - Ts$ si ottiene

$$\begin{aligned} dH &= T d(ns) + (u + pv - Ts) dn \\ &= T d(ns) + (h - Ts) dn \\ &= Tn ds + h dn. \end{aligned} \quad (8.26)$$

L'ultimo membro della (8.26) è identico a quello della (8.10). L'entalpia H svolge per i sistemi a p costante lo stesso ruolo che l'energia U svolge per i sistemi a V costante. La variazione di entalpia di un sistema aperto a p costante può essere decomposta nella somma degli stessi due contributi:

- scambio di calore $dQ = Tn ds = T dS - Ts dn$;
- scambio di materia che trasporta entalpia molare $h = u + pv$.

8.2.2 Processi termodinamici ed entalpia

Vogliamo ora studiare il ruolo dell'entalpia nei processi termodinamici che avvengono a seguito della rimozione di uno o più vincoli in un sistema composito chiuso con entropia e pressione costanti.

Come per il caso dell'energia, anche in questo caso incominciamo con un esempio concreto, per poi procedere alle generalizzazioni. Riprendiamo in considerazione il primo esempio fatto al § 8.1, adattandolo al caso di pressione costante anziché volume costante.

Esempio

Un sistema mantenuto a pressione e composizione costanti è diviso in due sotto-sistemi di uguale capacità termica ($C_{1p} = C_{2p} = C_p$) e di temperature rispettivamente T_1 e T_2 , con $T_2 > T_1$. I due sottosistemi (cilindri muniti di pistoni scorrevoli) sono inizialmente separati da una parete adiabatica (Fig. 8.4, al centro). Ad un certo istante l'isolamento della parete adiabatica viene rimosso, e i due sistemi si scambiano calore fino a raggiungere l'equilibrio termico alla temperatura T_f . Imponiamo che il processo avvenga mantenendo inalterata l'entropia S del sistema.

Come nel caso dell'energia, consideriamo anche qui i due casi estremi: a) processo completamente irreversibile e b) processo perfettamente reversibile.

- a) La termalizzazione dei due sotto-sistemi avviene mediante trasferimento *irreversibile* di calore. Anche in questo caso, affinché l'entropia totale del sistema rimanga invariata, è necessario che il sistema ceda all'ambiente una quantità di calore $|Q_{\text{out}}|$ (Fig. 8.4, a sinistra). Le quantità infinitesime di calore sono sempre legate dalla relazione (8.11): $|dQ_2| = |dQ_1| + |dQ_{\text{out}}|$. La costanza dell'entropia del sistema consente, attraverso la (8.12) (dove C_v va sostituito con C_p), di ottenere la temperatura finale $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$. Nota la temperatura finale di equilibrio T_f , si possono calcolare le quantità di calore (si noti ancora la sostituzione di C_v con C_p):

$$Q_1 = C_p(T_f - T_1) > 0; \quad Q_2 = C_p(T_f - T_2) < 0; \quad (8.27)$$

$$|Q_{\text{out}}| = |Q_2| - |Q_1| = C_p \left(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1} \right)^2. \quad (8.28)$$

Per mantenere inalterata l'entropia S , il sistema deve cedere all'ambiente circostante una quantità di calore $|Q_{\text{out}}|$. Diversamente dal caso del § 8.1, il volume del sistema non è però costante. La quantità di calore in uscita non corrisponde perciò alla variazione di energia interna U , bensì alla variazione di entalpia H :

$$Q_{\text{out}} = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta H. \quad (8.29)$$

Si ha quindi una riduzione del valore della funzione entalpia: $\Delta H = Q_{\text{out}} < 0$.

La trasformazione considerata è irreversibile. Per mantenere inalterata l'entropia del sistema è necessario aumentare l'entropia dell'ambiente. Si vede quindi che la riduzione di entalpia del sistema corrisponde ad un aumento di entropia dell'universo termodinamico (sistema + ambiente).

- b) La termalizzazione dei due sotto-sistemi viene fatta avvenire in modo *reversibile*, collegando i due sotto-sistemi tramite un motore di Carnot (Fig. 8.4, a destra). La condizione di entropia costante porta ancora alla temperatura di equilibrio finale $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$. Anche le quantità di calore Q_1 e Q_2 sono ancora date dalla (8.27).

Mentre però nel caso della trasformazione completamente irreversibile il sistema espelle calore $|Q_{\text{out}}|$, nel caso della trasformazione reversibile la macchina di Carnot produce lavoro $\tilde{W}$. Poiché il volume non è costante, si ha anche lavoro di espansione, per cui il lavoro $\tilde{W}$ non corrisponde alla variazione di energia U , bensì:

$$\tilde{W} = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta H. \quad (8.30)$$

Si ha quindi ancora una riduzione del valore della funzione entalpia: $\Delta H = \tilde{W} < 0$.

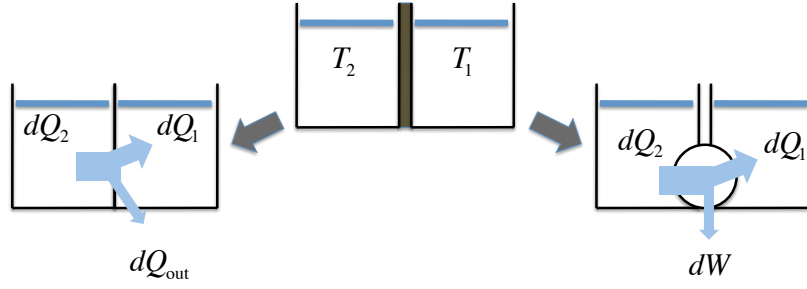


Figura 8.4: Un sistema composto a pressione costante mantenuto in equilibrio vincolato da una parete adiabatica (al centro). La rimozione della parete adiabatica innesca un processo di scambio di energia tra i due sotto-sistemi. Il sistema deve mantenere inalterata la sua entropia. Sono illustrati due possibili processi: uno completamente irreversibile (a sinistra), con emissione di calore; l'altro reversibile (a destra) con l'ausilio di un motore di Carnot e produzione di lavoro.

Conclusioni generalizzate

Generalizzando, si possono trarre le seguenti conclusioni riguardo ai processi che avvengono nei sistemi composti chiusi con entropia S e pressione p costanti a seguito della rimozione di vincoli interni.

1. Per un processo generico $\Delta H = Q + \tilde{W} < 0$ dove $\tilde{W}$ è il lavoro che il sistema può scambiare con l'ambiente a seguito di modifiche alla sua struttura interna.
2. Nei processi completamente *irreversibili* il sistema cede calore all'ambiente senza svolgere lavoro: $\Delta H = Q < 0$.
3. Nei processi perfettamente *reversibili* non c'è cessione di calore all'ambiente, la riduzione di entalpia corrisponde a lavoro fatto sull'ambiente circostante, $\Delta H = \tilde{W} < 0$.

In altri termini, ΔH misura il lavoro massimo che può essere ottenuto nella trasformazione dallo stato iniziale di equilibrio vincolato allo stato finale di equilibrio non vincolato. L'entalpia H rappresenta quindi una sorta di energia potenziale per il lavoro $\tilde{W}$ nei sistemi mantenuti a entropia e pressione costanti.

8.2.3 Irreversibilità e riduzione dell'entalpia

Anche la riduzione dell'entalpia H nelle trasformazioni irreversibili di un sistema chiuso con S e p costanti può essere ricondotta intuitivamente al principio di aumento dell'entropia nell'universo termodinamico (costituito dal sistema e dal suo ambiente). Il procedimento è simile a quello fatto nel caso dell'energia interna per i sistemi a S e V costanti, con delle significative differenze.

Poiché per ipotesi l'entropia del sistema non varia ($\Delta S_s = 0$), deve essere

$$\Delta S_s + \Delta S_a = \Delta S_a \geq 0 \quad (8.31)$$

1. Nel caso di un processo completamente irreversibile (Fig. 8.4 a sinistra) il sistema modifica la sua energia interna emettendo calore e scambiando lavoro di compressione, $\Delta U_s = -|Q_{\text{out}}| - p_s \Delta V_s = Q_s - p_s \Delta V_s$. L'ambiente a sua volta assorbe calore e scambia lavoro di compressione, per cui sua energia interna varia come $\Delta U_a = Q_a - p_a \Delta V_a = +|Q_{\text{out}}| - p_a \Delta V_a$. Sviluppiamo ΔS_a , ricordando che la pressione del sistema è per ipotesi costante $p_s = p_a$, che il sistema è chiuso e che $\Delta V_s = -\Delta V_a$, per cui anche $\Delta U_s = -\Delta U_a$:

$$T_a \Delta S_a = \Delta U_a + p_a \Delta V_a = -\Delta U_s - p_s \Delta V_s = -\Delta H_s > 0, \quad (8.32)$$

cioè l'aumento di entropia dell'universo corrisponde alla riduzione di entalpia del sistema $\Delta H_s < 0$.

2. Nel caso estremo di un processo perfettamente reversibile (Fig. 8.4 a destra) il sistema riduce la sua energia interna svolgendo lavoro reversibile $|\tilde{W}_{\text{out}}|$ e scambiando lavoro di compressione, $\Delta U_s = -|\tilde{W}_{\text{out}}| - p_s \Delta V_s$. Il lavoro reversibile $|\tilde{W}_{\text{out}}|$ non provoca aumento di energia interna dell'ambiente, per cui $\Delta U_a = -p_a \Delta V_a$, con $\Delta V_a = -\Delta V_s$ e $p_a = p_s$. Il bilancio entropico dell'ambiente è $T \Delta S_a = \Delta U_a + p_a \Delta V_a = 0$, ad ulteriore conferma che i processi reversibili nei sistemi isolati avvengono senza variazione dell'entropia.

8.2.4 Condizione di equilibrio

Per un sistema chiuso con entropia S e pressione p costanti l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo di entalpia H . Qualsiasi deviazione dallo stato di equilibrio, reversibile o irreversibile, comporta un aumento di entalpia H . All'equilibrio:

$$\delta H = 0, \quad \Delta H > 0. \quad (8.33)$$

In un sistema chiuso all'equilibrio con entropia S e pressione p costanti l'entalpia H è minima rispetto ai processi, reali o virtuali, che fanno uscire il sistema dall'equilibrio.

8.3 Energia libera di Helmholtz F

Come abbiamo visto nel § 7.2, l'energia libera di Helmholtz F si ottiene attraverso la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto al volume, per cui

$$F = U - TS = F(T, V, \{n_i\}), \quad (8.34)$$

dove T e V sono rispettivamente la temperatura e il volume del sistema, e n_i sono le quantità molari dei componenti.

La funzione di Helmholtz è particolarmente utile quando sono controllabili il volume V e la temperatura T di un sistema chiuso; è tipicamente il caso di molti calcoli teorici, inclusi quelli basati sulla Termodinamica statistica.

Nota: Un'introduzione alla Termodinamica statistica è il soggetto della Parte III. Al Capitolo 15 vedremo che le proprietà termodinamiche di un sistema semplice ad un componente sono riassunte, in Termodinamica statistica, nella funzione di partizione Z e che la funzione di Helmholtz è legata alla funzione di partizione Z da una relazione particolarmente diretta:

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (8.35)$$

8.3.1 Sistemi semplici all'equilibrio

Il differenziale della (8.34) è

$$dF = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (8.36)$$

Come per l'entalpia, è utile anche per la funzione di Helmholtz mettere in luce le analogie e le differenze tra la (8.36) e la (8.4), cioè tra i differenziali dF e dU .

Lavoro di compressione

I differenziali dell'energia e della funzione di Helmholtz hanno in comune il secondo termine $dW = -p dV$, che rappresenta il lavoro reversibile di compressione. Diverso è invece il primo termine, $T dS$ oppure $-S dT$.

Consideriamo un sistema con $dn_i = 0$ (sistema chiuso senza reazioni interne) e confrontiamo gli effetti del lavoro di compressione svolto ad entropia costante oppure a temperatura costante.

- Se il sistema viene compresso ad entropia costante ($dS = 0$), non c'è scambio di calore tra sistema e ambiente e la (8.4) mostra che il lavoro reversibile di compressione dW è uguale alla variazione di energia dU .

- Se il sistema viene compresso a temperatura costante ($dT = 0$) la (8.36) mostra che il lavoro reversibile di compressione dW è uguale alla variazione dell'energia libera di Helmholtz dF :

$$\boxed{-p dV = dF} \quad [T = \text{costante}] \quad (8.37)$$

Schematicamente:

$$\begin{array}{llll} S = \text{costante} & \Rightarrow & dQ = 0 & \Rightarrow & dW = dU \\ T = \text{costante} & \Rightarrow & dQ \neq 0 & \Rightarrow & dW \begin{cases} \neq dU \\ = dF = dU - T dS \end{cases} \end{array}$$

Esempio 1: Consideriamo un gas reale contenuto in un cilindro munito di un pistone scorrevole. Sul gas viene effettuato un lavoro reversibile di compressione $dW = -p dV$.

a)

Se il pistone è termicamente isolato, $dQ = T dS = 0$, per cui $dW = dU$. Comprimeando il gas, si aumenta l'energia interna U ; riducendo la pressione esterna sul pistone, è possibile recuperare lavoro a spese dell'energia interna U . L'energia interna rappresenta una forma di energia potenziale per le compressioni adiabatiche reversibili.

b)

Se il pistone è mantenuto a temperatura costante, ci può essere scambio di calore con l'ambiente, $dW = dU - T dS = dF$. Comprimeando il gas si variano sia l'energia U che l'entropia S del gas; riducendo la pressione esterna sul pistone, è possibile recuperare lavoro a spese dell'energia libera F . La funzione di Helmholtz rappresenta una forma di energia potenziale per le compressioni isoterme reversibili.

Esempio 2: Particolarmente significativo è il caso del gas ideale: per il gas ideale infatti $dU = 0$ se T è costante; pertanto per la compressione isoterma reversibile di un gas ideale si ha $dW = -T dS = dF$; il lavoro isoterma di compressione riduce l'entropia S e aumenta F .

8.3.2 Processi termodinamici e funzione di Helmholtz

Vogliamo studiare il ruolo della funzione di Helmholtz nei processi termodinamici che avvengono in un sistema chiuso con temperatura e volume costanti a seguito della rimozione di uno o più vincoli.

Questa volta iniziamo con le considerazioni generali sui processi irreversibili. Riprenderemo poi in considerazione il secondo esempio fatto al § 8.1, adattandolo al caso di temperatura costante anziché entropia costante, per giungere infine alle generalizzazioni.

Irreversibilità e riduzione della funzione di Helmholtz

Per mantenere il sistema a temperatura costante T è necessario tenerlo a contatto con un serbatoio, che ne rappresenta l'ambiente. Vogliamo dimostrare che l'aumento di entropia nell'universo termodinamico (sistema+ambiente) comporta una riduzione di energia libera di Helmholtz nel sistema chiuso con T e V costanti.

Punto di partenza è sempre il postulato di aumento dell'entropia nei sistemi isolati, per cui

$$T \Delta S_s + T \Delta S_a \geq 0. \quad (8.38)$$

Per ipotesi $\Delta V_s = 0$, per cui $\Delta V_a = 0$; inoltre $\Delta U_s = -\Delta U_a$.

Non siamo in grado di dire nulla a priori sulla variazione di entropia ΔS_s dovuta a riaggiustamenti interni del sistema. Possiamo però affermare che la variazione di entropia dell'ambiente è legata allo scambio di energia con il sistema, e pertanto

$$T \Delta S_a = \Delta U_a = -\Delta U_s. \quad (8.39)$$

Sostituendo ora la (8.39) nella (8.38) si ottiene l'equazione relativa al solo sistema (per T costante)

$$T \Delta S_s - \Delta U_s = -\Delta F_s \geq 0, \quad \Rightarrow \quad dF_s \leq 0. \quad (8.40)$$

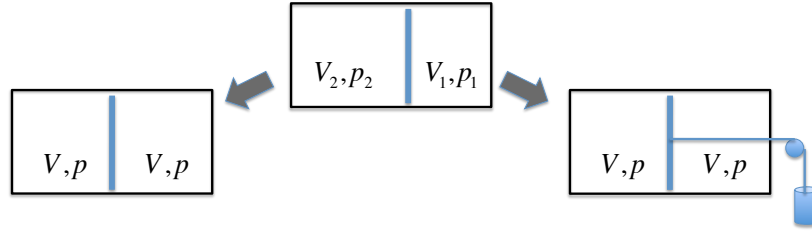


Figura 8.5: Un cilindro contenente gas è diviso in due sotto-sistemi da un pistone. Inizialmente il pistone è bloccato (al centro). Lasciando libero il pistone si innesca un processo che termina in una nuova situazione di equilibrio dei due sotto-sistemi. Il sistema deve mantenere inalterata la sua temperatura. Sono illustrati due possibili processi: uno completamente irreversibile (a sinistra); l'altro perfettamente reversibile (a destra).

Esempio

Un sistema è costituito da un gas racchiuso in un cilindro mantenuto a temperatura costante T da un serbatoio termico, e separato in due sotto-sistemi contenenti lo stesso numero di moli n da un pistone; inizialmente il pistone è bloccato, e la pressione e il volume nei due sotto-sistemi sono rispettivamente p_1, V_1 e p_2, V_2 , con $p_1 > p_2$ (Fig. 8.5, al centro). Ad un certo istante il pistone viene lasciato libero di muoversi, e il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio non vincolato, con i due sotto-sistemi alla stessa pressione p e con uguale volume V . Imponiamo che il processo avvenga mantenendo inalterata la temperatura T del sistema.

Come abbiamo fatto per l'energia e per l'entalpia, consideriamo anche qui due casi estremi.

- a) Il processo avviene in modo completamente irreversibile: il pistone viene messo in movimento dalla differenza finita di pressione $p_1 - p_2$ e oscilla intorno alla posizione di equilibrio finché l'attrito lo ferma (Fig. 8.5, a sinistra). Il sistema nel suo complesso subisce una variazione di energia ΔU_s e una variazione di entropia ΔS_s , a priori incognite anche per quanto riguarda il segno. Le considerazioni generali che hanno portato alla (8.40) ci consentono di affermare che il processo avviene con riduzione della funzione di Helmholtz: $\Delta F = \Delta U_s - T\Delta S_s < 0$.
 - Se il gas è considerato ideale, possiamo ottenere informazioni quantitative più dettagliate. Per il gas ideale, infatti, se T resta costante non c'è variazione di energia interna, per cui $\Delta U_s = 0$. Considerando una trasformazione isoterma reversibile che collega lo stato iniziale e lo stato finale per entrambi i sotto-sistemi, è facile calcolare anche la variazione di entropia, $\Delta S_s = nR \ln(V^2/V_2V_1) > 0$. Si vede pertanto che per il gas ideale, poiché $\Delta U_s = -\Delta U_a = 0$, l'ambiente non modifica la sua entropia $\Delta S_a = 0$; la riduzione della funzione di Helmholtz F del sistema è solo dovuta all'incremento di entropia S_s del sistema.
- b) Il processo viene fatto avvenire in modo perfettamente reversibile, collegando il pistone ad un dispositivo esterno che adegua progressivamente la pressione esterna allo squilibrio istantaneo di pressione tra i due sotto-sistemi (Fig. 8.5, a destra). Il sistema svolge quindi un lavoro $\tilde{W}$ sul dispositivo esterno. Facciamo il bilancio energetico dei due sottosistemi in termini differenziali:

$$\begin{aligned}
 dU_1 &= TdS_1 - p_1dV_1 \\
 dU_2 &= TdS_2 - p_2dV_2 \\
 dU_s &= dU_1 + dU_2 = TdS_s + (p_1 - p_2)dV_2 = TdS_s + d\tilde{W}
 \end{aligned} \tag{8.41}$$

Si ha quindi ancora una riduzione del valore della funzione di Helmholtz:

$$dU_s - TdS_s = dF_s = d\tilde{W} < 0, \tag{8.42}$$

che nel caso reversibile corrisponde a lavoro svolto dal sistema sull'ambiente. In altri termini, ΔF misura il lavoro massimo che può essere ottenuto nella trasformazione dallo stato iniziale

di equilibrio vincolato allo stato finale di equilibrio non vincolato per un sistema a T, V costanti.

- Per il gas ideale in condizioni isoterme $dU_s = 0$; anche nel caso reversibile quindi la riduzione della funzione di Helmholtz F del gas ideale si riconduce ad un aumento della sua entropia S_s .

8.3.3 Condizione di equilibrio

Per un sistema chiuso con temperatura T e volume V costanti l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo della funzione di Helmholtz F . Qualsiasi deviazione dallo stato di equilibrio, reversibile o irreversibile, comporta un aumento di F . All'equilibrio pertanto:

$$\delta F = 0, \quad \Delta F > 0. \quad (8.43)$$

In un sistema chiuso all'equilibrio con T e V costanti la funzione di Helmholtz F è minima rispetto ai processi, reali o virtuali, che fanno uscire il sistema dall'equilibrio.

8.4 Energia libera di Gibbs G

Come abbiamo visto al § 7.2, l'energia libera di Gibbs G si ottiene attraverso la trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla pressione e alla temperatura, per cui

$$G = U - TS + pV = H - TS = G(T, p, \{n_i\}), \quad (8.44)$$

dove T e p sono rispettivamente la temperatura e la pressione del sistema, e n_i sono le quantità molari dei componenti. È evidente dalla (8.44) che la funzione di Gibbs può essere considerata anche la trasformata di Legendre dell'entalpia H rispetto alla temperatura; per questo viene anche chiamata "entalpia libera".

La funzione di Gibbs è particolarmente utile quando sono controllabili temperatura T e pressione p di un sistema; si tratta delle condizioni che più di frequente si incontrano nella pratica sperimentale. Abbiamo anche visto al § 7.2 che per un sistema ad un solo componente l'energia libera di Gibbs molare corrisponde al potenziale chimico:

$$g = G/n = \mu. \quad (8.45)$$

8.4.1 Sistemi semplici all'equilibrio

Il differenziale della (8.44) è

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (8.46)$$

Si noti che nella (8.46) non compaiono né il calore scambiato reversibilmente (come nell'energia interna e nell'entalpia) né il lavoro di compressione (come nell'energia interna e nella funzione di Helmholtz).

Per un sistema a T, p costanti, $dG = \sum_i \mu_i dn_i$. La funzione di Gibbs è particolarmente utile per descrivere processi in cui si hanno variazioni di composizione in sistemi chiusi mantenuti a temperatura e pressione costanti: reazioni chimiche e transizioni di fase. Tali processi sono generalmente irreversibili.

8.4.2 Processi termodinamici e funzione di Gibbs

Vogliamo studiare il ruolo della funzione di Gibbs nei processi termodinamici che avvengono in un sistema chiuso con temperatura T e pressione p costanti a seguito della rimozione di uno o più vincoli. Anche questa volta, come per la funzione di Helmholtz, affronteremo prima il problema dal punto di vista generale.

Irreversibilità e riduzione della funzione di Gibbs

Per mantenere un sistema a temperatura T e pressione p costanti è necessario tenerlo a contatto con un serbatoio, che ne rappresenta l'ambiente. Vogliamo dimostrare che l'aumento di entropia dell'universo termodinamico (sistema+ambiente) comporta una riduzione di energia libera di Gibbs nel sistema chiuso a T e p costanti.

Punto di partenza sono le relazioni

$$T\Delta S_s + T\Delta S_a \geq 0, \quad \Delta U_a = -\Delta U_s, \quad \Delta V_a = -\Delta V_s. \quad (8.47)$$

Nulla possiamo dire a priori circa la variazione di entropia del sistema. Per l'ambiente possiamo affermare che la variazione di entropia è legata allo scambio di energia e di volume con il sistema, cioè

$$T\Delta S_a = \Delta U_a + p\Delta V_a = -\Delta U_s - p\Delta V_s. \quad (8.48)$$

Ritorniamo al sistema: inserendo la (8.48) nella prima delle (8.47), si ottiene (per T e p costanti)

$$T\Delta S_s - \Delta U_s - p\Delta V_s = -\Delta G_s \geq 0, \quad \Rightarrow \quad \Delta G_s \leq 0. \quad (8.49)$$

Di conseguenza, i processi reali che avvengono a seguito della rimozione di vincoli in sistemi chiusi a T e p costanti comportano una riduzione di G .

Esempi

Per le tre funzioni termodinamiche U, H, F abbiamo potuto fare esempi di processi legati al raggiungimento dell'equilibrio termico o meccanico in sistemi composti che inizialmente presentano squilibri interni di temperatura o pressione. Esempi di questo tipo non sono possibili per la funzione di Gibbs; in un sistema chiuso mantenuto a T e p fissati, i processi possibili sono legati a squilibri iniziali dei potenziali chimici e a variazioni del numero di moli n_i dei componenti.

Tali processi riguardano l'equilibrio chimico (e sono comunque possibili anche in sistemi descrittibili dalle funzioni U, H, F). Ci occupiamo in modo specifico dell'equilibrio chimico al § (8.5).

8.4.3 Condizione di equilibrio

Per un sistema chiuso a temperatura T e pressione p costanti l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo della funzione di Gibbs G . Qualsiasi deviazione dallo stato di equilibrio, reversibile o irreversibile, comporta un aumento di G . All'equilibrio pertanto:

$$\delta G = 0, \quad \Delta G > 0. \quad (8.50)$$

In un sistema semplice chiuso all'equilibrio a T, p costanti la funzione di Gibbs G è minima rispetto ai processi virtuali o reali che fanno uscire il sistema dall'equilibrio.

8.5 L'equilibrio chimico

Nelle espressioni dei differenziali delle funzioni termodinamiche (8.4), (8.20), (8.36) e (8.46) compare sempre la sommatoria $\sum_i \mu_i dn_i$, dove n_i è il numero di moli dei diversi componenti del sistema.

La sommatoria può descrivere vari tipi di processi collegati con l'equilibrio chimico:

- Nei sistemi aperti, i termini dn_i possono descrivere lo scambio di materia con l'ambiente circostante. Abbiamo già considerato velocemente gli effetti sull'energia e sull'entalpia degli scambi reversibili di materia. Tratteremo più in dettaglio l'argomento al § 11.3.
- Nei sistemi chiusi i termini dn_i descrivono variazioni interne di composizione. Ci occuperemo in dettaglio di questi processi nel seguito di questo paragrafo. Possiamo preventivamente fare un'ulteriore distinzione:
 - nei sistemi omogenei i termini dn_i descrivono generalmente reazioni chimiche,

- nei sistemi eterogenei i termini dn_i possono essere collegati a transizioni di fase e/o trasporto di materia.

Nota: Ovviamente i diversi tipi di trasformazioni termodinamiche elencati sopra possono anche avvenire contemporaneamente nello stesso sistema.

8.5.1 Sistema chiuso in equilibrio termico e meccanico

Consideriamo un sistema chiuso in equilibrio termico e meccanico e studiamo i possibili processi che modificano le quantità n_i dei componenti.

Tali processi (reazioni chimiche, transizioni di fase) sono generalmente irreversibili. Nonostante ciò, lo stato del sistema è comunque descrivibile termodinamicamente anche in assenza di equilibrio chimico, purché sussistano gli equilibri termico e meccanico (si veda Zemansky, § 16.7). Ciò consente il calcolo delle variazioni delle varie funzioni termodinamiche mediante le espressioni differenziali introdotte nei precedenti paragrafi.

Se il sistema è isolato ($dU = 0$ e $dV = 0$), il processo è descrivibile nella rappresentazione dell'entropia e comporta un aumento dell'entropia:

$$T dS = - \sum_i \mu_i dn_i > 0. \quad (8.51)$$

Se il sistema non è isolato, il suo svolgimento sarà interpretato mediante una funzione termodinamica opportuna:

$$\begin{aligned} dU &= \sum_i \mu_i dn_i < 0 & S, V &= \text{costanti} \\ dH &= \sum_i \mu_i dn_i < 0 & S, p &= \text{costanti} \\ dF &= \sum_i \mu_i dn_i < 0 & T, V &= \text{costanti} \\ dG &= \sum_i \mu_i dn_i < 0 & T, p &= \text{costanti} \end{aligned} \quad (8.52)$$

Anche se non esplicitamente indicato nelle (8.52), i potenziali chimici dipendono dalla temperatura e dalla pressione: $\mu_i(T, p)$. Le quattro disequazioni (8.52) corrispondono pertanto a situazioni differenti e danno origine a condizioni di equilibrio differenti.

Il caso generalmente più interessante è quello di processi che avvengono a temperatura T e pressione p costanti, per i quali il potenziale termodinamico è la funzione di Gibbs.

8.5.2 Reazioni chimiche e funzione di Gibbs

Per una reazione chimica che avviene a temperatura T e pressione p costanti, il verso della reazione è determinato dalla condizione che la funzione di Gibbs deve diminuire, $\Delta G < 0$. All'equilibrio la funzione di Gibbs è stazionaria, $\delta G = 0$.

Lo svolgimento di una reazione chimica può essere inquadrato, in linea di principio e talora anche nella pratica, nello schema della transizione da uno stato di equilibrio vincolato ad uno stato di equilibrio non vincolato.

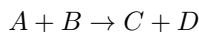
Esempio: Una miscela di idrogeno ed ossigeno può rimanere in uno stato di equilibrio (che possiamo definire vincolato) finché non viene inserito un opportuno catalizzatore, che innesca la reazione che porta alla formazione dell'acqua.

Introdurremo al § 11.4 le nozioni di base per una descrizione termodinamica efficace delle reazioni chimiche. In particolare, vedremo come esprimere la condizione di equilibrio in funzione dei potenziali chimici di prodotti e reagenti.

Ci limitiamo qui a fare alcuni esempi che illustrano il significato energetico ed entropico della riduzione dell'energia libera di Gibbs.

Esempio 1

Consideriamo la reazione chimica



che avviene in condizioni di pressione e temperatura costanti.

Inizialmente sono presenti solo i reagenti A e B in uno stato di equilibrio vincolato. Ad un certo istante un'opportuna operazione termodinamica (ed es. l'introduzione di un catalizzatore) innesca la reazione, che conduce ad uno stato finale di equilibrio non vincolato in cui sono presenti solo i prodotti C e D .

Supponiamo che la reazione sia *endotermica*, cioè tale da far crescere l'entalpia del sistema:

$$\Delta H_s = H(C) + H(D) - H(A) - H(B) > 0.$$

(La variazione di entalpia ΔH si può misurare con metodi calorimetrici, oppure si può calcolare a partire dalle tabelle delle entalpie standard di prodotti e reagenti).

Il progresso della reazione verso lo stato di equilibrio è caratterizzato dalla diminuzione della funzione di Gibbs G :

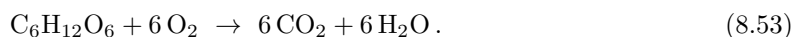
$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s < 0,$$

dove $\Delta S_s = S(C) + S(D) - S(A) - S(B)$ è la variazione di entropia del sistema calcolata tra i due stati iniziale e finale di equilibrio.

Il fatto che $\Delta G_s < 0$ implica che $T\Delta S_s > \Delta H_s$. In altri termini, affinché la reazione possa avvenire, l'aumento di entalpia del sistema deve essere compensato e superato dall'aumento del termine entropico $T\Delta S_s$.

Esempio 2

Consideriamo il processo di ossidazione del glucosio a pressione ambiente e temperatura costante:



La reazione è *esotermica*, cioè avviene con emissione di calore a pressione costante, quindi con riduzione di entalpia

$$\Delta H_s = -2798 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

La variazione di entropia del sistema tra lo stato di equilibrio vincolato iniziale e lo stato di equilibrio libero finale è positiva, ed è dovuta essenzialmente alla frammentazione della molecola complessa di glucosio in molecole più semplici:

$$\Delta S_s = 241 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Se supponiamo che il processo avvenga alla temperatura $T = 310 \text{ K}$ (pari alla temperatura del corpo umano, 37°C), la riduzione di energia libera di Gibbs è

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s = -2873 \text{ kJ mol}^{-1} < 0.$$

Consideriamo i due casi estremi:

- La reazione avviene in modo completamente *irreversibile* (combustione veloce opportunamente innescata); la riduzione di entalpia del sistema corrisponde a cessione di calore all'ambiente, con conseguente aumento di entropia dell'ambiente, $\Delta H_s = -T\Delta S_a > 0$; globalmente, l'aumento di entropia dell'universo termodinamico (sistema+ambiente) è $\Delta S_s + \Delta S_a > 0$.
- L'ossidazione avviene in modo *reversibile*, mediante l'uso di opportuni catalizzatori; si può ottenere il *lavoro chimico* $\tilde{W} = \Delta G_s = -2873 \text{ kJ mol}^{-1}$ (negativo perché fatto *dal* sistema). Le variazioni ΔS_s e ΔH_s dipendono solo dagli stati di equilibrio finale ed iniziale e sono quindi uguali al caso irreversibile. Per un processo reversibile l'entropia dell'universo termodinamico (sistema+ambiente) non varia: la variazione positiva $\Delta S_s > 0$ deve essere compensata da una variazione negativa $\Delta S_a = -\Delta S_s < 0$. Anziché emettere calore verso l'ambiente (come nel caso irreversibile), il sistema ora assorbe calore $T\Delta S_a$ dall'ambiente; il lavoro $\tilde{W}$ deriva quindi dalla riduzione dell'entalpia H_s e da calore pompato dall'ambiente nel sistema.

Nota: La scelta dei componenti di un sistema è soggetta ad una certa arbitrarietà. Ad esempio nella (8.53) possiamo considerare 4 specie chimiche componenti, glucosio $C_6H_{12}O_6$, ossigeno O_2 , ossido di carbonio CO_2 e acqua H_2O , le cui quantità n_i cambiano nel corso della reazione. Alternativamente potremmo anche considerare tre specie atomiche componenti, idrogeno H, carbonio C e ossigeno O, le cui quantità n_i rimangono costanti, subendo però, durante la reazione, riaggiustamenti nelle loro aggregazioni chimiche.

Ci occuperemo più in dettaglio di alcuni aspetti dell'equilibrio chimico al Capitolo 11.

8.5.3 Equilibri di fase e funzione di Gibbs

Consideriamo un sistema eterogeneo costituito da due fasi α e β di uno stesso componente (ad esempio acqua liquida e vapor d'acqua).

Siano $\mu^\alpha(p, T)$ e $\mu^\beta(p, T)$ i potenziali chimici delle due fasi; i loro valori dipendono da pressione e temperatura.

Supponiamo che pressione p e temperatura T siano mantenute costanti e che le due fasi coesistano separate da una parete impermeabile. Se la parete viene rimossa, si innesca un processo irreversibile di modifica delle quantità delle due fasi, che deve obbedire alla (8.49)

$$\Delta G = \mu^\alpha \Delta n^\alpha + \mu^\beta \Delta n^\beta < 0. \quad (8.54)$$

Poiché $\Delta n^\alpha = -\Delta n^\beta$, la (8.54) diviene

$$\Delta G = (\mu^\alpha - \mu^\beta) \Delta n^\alpha < 0. \quad (8.55)$$

La (8.55) ci dice che se alla pressione p e alla temperatura T si ha che $\mu^\alpha(p, T) > \mu^\beta(p, T)$ la sostanza si trasforma dalla fase α alla fase β , cioè $\Delta n^\alpha < 0$ e $\Delta n^\beta > 0$, e viceversa. In altri termini, la materia fluisce dalla fase a potenziale chimico maggiore alla fase a potenziale chimico minore.

La condizione di equilibrio (8.50) tra le due fasi α e β si ha quando

$$\begin{aligned} \delta G &= \mu^\alpha dn^\alpha + \mu^\beta dn^\beta \\ &= (\mu^\alpha - \mu^\beta) dn^\alpha = 0, \end{aligned} \quad (8.56)$$

cioè per i valori di pressione p e temperatura T per i quali le due fasi hanno lo stesso potenziale chimico $\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T)$.

Si ricordi che il potenziale chimico corrisponde alla funzione di Gibbs molare, $\mu = g$.

Ci occuperemo più in dettaglio delle transizioni di fase nella Parte V. Più in particolare, il ruolo della funzione di Gibbs nelle transizioni di fase verrà approfondito nel Capitolo 23.

8.5.4 Potenziale gran-canonic Ω

Concludiamo questo § 8.5 accennando alla trasformata di Legendre dell'energia interna U rispetto alla temperatura e ai potenziali chimici che abbiamo introdotto nel Capitolo 7, eq. (7.20).

Per semplificare le cose, consideriamo un sistema ad un solo componente, cosicché

$$\Omega = U - TS + \mu n; \quad (8.57)$$

il differenziale è

$$d\Omega = -SdT - pdV + nd\mu. \quad (8.58)$$

Supponiamo che il sistema sia aperto, possa cioè modificare il numero di moli n dei suoi componenti, e sia mantenuto in condizioni di temperatura, volume e potenziale chimico (T, V, μ) costanti. All'equilibrio, la condizione di massimo dell'entropia dell'universo (sistema + ambiente) rispetto a processi virtuali che portino a stati di equilibrio vincolato è

$$\begin{aligned} T\Delta S_s + T\Delta S_a &= T\Delta S_s + \Delta U_a - \mu\Delta n_a \leq 0 \\ &= T\Delta S_s - \Delta U_s + \mu\Delta n_s \leq 0 \end{aligned} \quad (8.59)$$

Pertanto, dalla (8.57) con T, V, μ fissi, si ha

$$\Delta\Omega = \Delta U_s - T\Delta S_s + \mu\Delta n_s \geq 0. \quad (8.60)$$

Il potenziale gran-canonical è minimo rispetto ai processi virtuali che fanno uscire il sistema dall'equilibrio. Viceversa, processi che portano un sistema con (T, V, μ) costanti da uno stato di equilibrio vincolato ad uno stato di equilibrio non vincolato comportano una riduzione del potenziale gran-canonical Ω .

Capitolo 9

Funzioni risposta

Le funzioni risposta descrivono le variazioni di una variabile termodinamica in funzione delle variazioni di un'altra variabile termodinamica. Le funzioni risposta sono grandezze in genere facilmente accessibili all'esperimento.

In questo capitolo ci occuperemo delle cinque funzioni risposta più importanti:

- capacità termiche a volume e a pressione costante (§ 9.1),
- compressibilità isoterma e adiabatica (§ 9.2),
- coefficiente di espansione termica (§ 9.3).

Stabiliremo utili collegamenti tra le funzioni risposta e le funzioni termodinamiche introdotte nel Capitolo 8 nonché tra le funzioni risposta stesse (§ 9.4).

Considerazioni sulla stabilità dell'equilibrio termodinamico consentiranno di dimostrare che alcune funzioni risposta (capacità termiche e compressibilità) non possono essere negative (§ 9.6).

Si noti che le funzioni risposta non sono funzioni di stato, e i loro valori dipendono quindi dal tipo di processo termodinamico.

9.1 Capacità termiche e calori specifici

La capacità termica di un sistema è definita come il rapporto tra la quantità infinitesima di calore assorbita e la corrispondente variazione infinitesima di temperatura:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (9.1)$$

La capacità termica di ogni sistema assume valori diversi a seconda delle condizioni in cui avviene il trasferimento di calore. Sono particolarmente importanti le capacità termiche per i processi che avvengono a volume oppure a pressione costante. Come abbiamo visto al § 8.2, per *trasformazioni reversibili* il calore scambiato è legato alla variazione di energia interna U o di entalpia H dalle semplici relazioni

$$\begin{aligned} \text{a volume } V \text{ costante, } (dQ)_v &= dU = T(dS)_v \\ \text{a pressione } p \text{ costante, } (dQ)_p &= dH = T(dS)_p \end{aligned}$$

Pertanto le capacità termiche a volume e pressione costanti sono espresse rispettivamente da

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v} \quad \boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} \quad (9.2)$$

Partendo dalle espressioni differenziali delle funzioni di Helmholtz (7.17) e di Gibbs (7.19), è facile vedere che l'entropia può essere espressa come

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (9.3)$$

Sostituendo la prima e la seconda espressione di S della (9.3) rispettivamente nella prima e nella seconda delle (9.2) si ottengono le capacità termiche come derivate seconde delle funzioni di Helmholtz e di Gibbs rispetto alla temperatura:

$$\boxed{C_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v} \quad \boxed{C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p} \quad (9.4)$$

Come conseguenza della stabilità dell'equilibrio termodinamico, si può dimostrare che le capacità termiche non possono essere negative (§ 9.6): un sistema che assorbe calore non può diminuire la sua temperatura.

9.1.1 Calori specifici

Le capacità termiche sono proporzionali alla quantità di materia contenuta nel sistema considerato. Grandezze indipendenti dalle dimensioni del sistema sono i calori specifici. È convenzione indicare le capacità termiche con la lettera C maiuscola, i calori specifici con la lettera c minuscola.

Vengono comunemente utilizzati due tipi di calori specifici:

- Calori specifici per unità di massa, misurati in $\text{kJ K}^{-1} \text{kg}^{-1}$:

$$\tilde{c}_v = \frac{C_v}{m}, \quad \tilde{c}_p = \frac{C_p}{m}. \quad (9.5)$$

- Calori specifici molari, misurati in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$:

$$c_v = \frac{C_v}{n}, \quad c_p = \frac{C_p}{n}. \quad (9.6)$$

In genere vengono misurati e tabulati i calori specifici per unità di massa. I calori specifici molari, utili per il confronto con le teorie microscopiche, si ottengono moltiplicando i calori specifici per unità di massa per le masse molari (esprese in unità di massa atomica).

Nota 1: Per distinguere i calori specifici per unità di massa dai calori specifici molari, in questo testo utilizziamo due simboli diversi, $\tilde{c}$ per i primi, c per i secondi.

Nota 2: Quando si usa la mole come unità di misura della quantità di materia, è necessario specificare il tipo di costituenti elementari. Ad esempio, l'espressione “una mole di NaCl” assume un significato diverso a seconda che ci si riferisca ad una mole di atomi oppure ad una mole di unità composizionali (molecole) NaCl. Nel primo caso si ha a che fare con N_A atomi, nel secondo caso con $2N_A$ atomi ($N_A = 6.023 \times 10^{23}$ è il numero di Avogadro).

9.1.2 Esempi

Le capacità termiche a volume e a pressione costanti dipendono dalla temperatura. Lo studio sperimentale della dipendenza delle capacità termiche dalla temperatura è uno dei metodi più importanti per ottenere informazioni sulle modalità con cui l'energia viene immagazzinata nella materia.

La (9.2) mostra che la capacità termica a volume costante C_v è direttamente collegata all'energia interna U . In genere è più agevole misurare la capacità termica a pressione costante C_p . Le due capacità termiche C_v e C_p sono connesse da una relazione generale che verrà ricavata al § 9.4.

Esempio 1: Gas ideale monoatomico

Per il gas ideale monoatomico le capacità termiche a volume e a pressione costante sono indipendenti dalla temperatura e dalla specie atomica:

$$C_v = \frac{3}{2}nR, \quad C_p = \frac{5}{2}nR, \quad (9.7)$$

dove $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ è la costante dei gas. Invertendo le derivate delle (9.2) si può vedere che l'energia U e l'entalpia H crescono linearmente con la temperatura T

$$U(T) = U_0 + \frac{3}{2}nR(T - T_0), \quad H(T) = H_0 + \frac{5}{2}nR(T - T_0), \quad (9.8)$$

dove T_0 è una temperatura di riferimento, U_0 e H_0 sono l'energia e l'entalpia alla temperatura T_0 .

Nel modello cinetico del gas ideale, l'energia è puramente cinetica, e le (9.8) diventano

$$U(T) = \frac{3}{2}nRT, \quad H(T) = \frac{5}{2}nRT. \quad (9.9)$$

Tenendo conto della relazione $H = U + pV$ e dell'equazione di stato del gas ideale $pV = nRT$, è facile vedere che le (9.9) valgono indipendentemente dal fatto che si mantenga costante il volume oppure la pressione.

Integrando $dS = dU/T$ (a volume costante) oppure $dS = dH/T$ (a pressione costante) si vede che l'entropia S cresce proporzionalmente al logaritmo di T , però in modo diverso a seconda che il riscaldamento avvenga a volume o a pressione costante:

$$S_v(T) = S_0 + \frac{3}{2}nR \ln \left(\frac{T}{T_0} \right), \quad S_p(T) = S_0 + \frac{5}{2}nR \ln \left(\frac{T}{T_0} \right). \quad (9.10)$$

Può essere interessante verificare che l'espressione di S_v della (9.10) (a volume costante) è consistente con l'equazione fondamentale per il gas ideale nella rappresentazione dell'entropia (6.64) ricavata al Capitolo 6.

Il valore di C_v della (9.7) è consistente con il teorema classico di equipartizione dell'energia, secondo cui ad ogni grado di libertà corrisponde un contributo all'energia media del sistema $nRT/2$. Nel gas monoatomico ci sono tre gradi di libertà traslazionali per ogni atomo e quindi tre contributi quadratici all'energia media: $\langle mv_x^2/2 \rangle, \langle mv_y^2/2 \rangle, \langle mv_z^2/2 \rangle$.

Esempio 2: Gas ideale biatomico

Le capacità termiche misurate a temperatura ambiente ($T \simeq 300$ K) per i gas ideali biatomici hanno generalmente il valore

$$C_v = \frac{5}{2}nR, \quad C_p = \frac{7}{2}nR. \quad (9.11)$$

Il valore sperimentale di C_v è consistente con il teorema classico di equipartizione dell'energia se ai tre gradi di libertà traslazionali del centro di massa delle molecole si aggiungono due gradi di libertà relativi alle rotazioni intorno ai due assi indipendenti perpendicolari alla direzione del legame interatomico, cui corrispondono i due termini quadratici di energia per molecola $\langle I\omega_1^2/2 \rangle, \langle I\omega_2^2/2 \rangle$.

In realtà la molecola biatomica può accumulare energia anche sotto forma di vibrazioni, un grado di libertà cui corrispondono due ulteriori termini quadratici di energia media per molecola, cinetico $\langle \mu v^2/2 \rangle$ e potenziale $\langle \mu \omega^2 x^2/2 \rangle$, dove μ è la massa ridotta e k la costante elastica. La capacità termica dovrebbe quindi essere $C_v = (7/2)nR$ anziché $(5/2)nR$.

La discrepanza tra valore teorico e valore sperimentale è risolta dalla meccanica quantistica in base alle considerazioni seguenti (si veda anche il Capitolo 33).

I livelli di energia rotazionale sono quantizzati secondo la relazione

$$E_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar \ell(\ell+1)}{2I}, \quad (\ell = 1, 2, 3, \dots, n, \dots) \quad (9.12)$$

I livelli di energia vibrazionale sono quantizzati secondo la relazione

$$E_{\text{vib}} = (n + 1/2) \hbar \omega, \quad (\nu = 0, 1, 2, 3, \dots, n, \dots) \quad (9.13)$$

Alla temperatura T , i livelli rotazionali o vibrazionali sono eccitati se $\Delta E_{\text{min}} < k_B T$ (si ricordi che $k_B \simeq 8.6 \times 10^{-5}$ eV/K). Per la molecola di CO, ad esempio, $\Delta E_{\text{rot}, \text{min}} = 3.5 \times 10^{-4}$ eV e $\Delta E_{\text{vib}} \simeq 0.27$ eV. Alla temperatura $T = 300$ K, $k_B T \simeq 0.025$ eV, per cui i livelli rotazionali sono eccitati e contribuiscono alla capacità termica, quelli vibrazionali non sono eccitati e non

contribuiscono. Riducendo sufficientemente la temperatura si elimina il contributo rotazionale, elevando la temperatura si aggiunge il contributo vibrazionale.

Esempio 3: Solidi cristallini non metallici

Nei solidi cristallini non metallici la capacità termica a volume costante C_v dipende dalla temperatura in modo significativo. Tale dipendenza è diversa da sostanza a sostanza, ma per tutte le sostanze presenta due caratteristiche ben definite (Fig 9.1 a sinistra):

- A temperature sufficientemente elevate, tipicamente intorno alla temperatura ambiente, la capacità termica a volume costante è indipendente dalla temperatura, $C_v = 3nR$, dove n è il numero di moli di atomi singoli. Questo comportamento va sotto il nome di legge di Dulong e Petit, ed è consistente con la legge statistica classica di equipartizione dell'energia tra i modi vibrazionali del reticolo cristallino.
- A basse temperature la capacità termica si riduce, e per $T \rightarrow 0$, la capacità termica $C_v \rightarrow 0$, con andamento $C_v \propto T^3$. Questo comportamento è incompatibile con la statistica classica, ed è spiegato dalla quantizzazione dei livelli energetici dei modi vibrazionali (come vedremo nell'esempio 2 del § 13.4).

L'andamento a temperature intermedie nonché la temperatura di connessione tra comportamento quantistico e comportamento classico (temperatura di Debye) dipendono dal tipo di sostanza.

Si noti che nei solidi la differenza tra C_p e C_v è molto minore che nei gas.

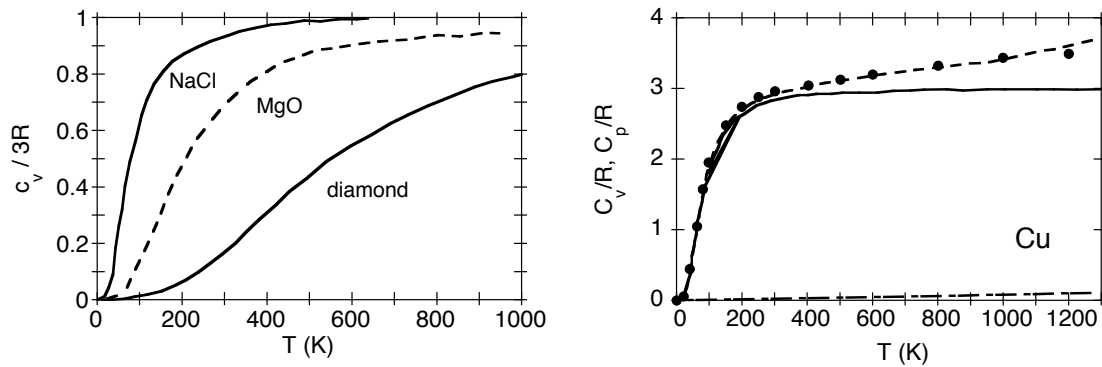


Figura 9.1: A sinistra: esempi di calori specifici molari (moli di atomi singoli) a volume costante $c_v/3R$ per tre diversi solidi cristallini. A destra: calore specifico molare diviso R per il rame; i punti sono valori sperimentali di C_p ; le linee sono valori calcolati: C_p totale (linea tratteggiata), contributo vibrazionale a c_v (linea continua), contributo elettronico (linea a tratti e punti) [da Q. Bian et al., J. Phys. Chem. Solids 69, 168 (2008)].

Esempio 4: Solidi cristallini metallici

Nei cristalli metallici l'energia termica può essere immagazzinata non solo nelle vibrazioni degli ioni del reticolo cristallino ma anche da parte degli elettroni di conduzione. Di conseguenza, il calore specifico è maggiore nei metalli che nei non-metalli.

In prima approssimazione, gli elettroni di conduzione possono venire trattati come un gas di particelle libere. Per calcolare il loro contributo al calore specifico è necessario tuttavia tenere conto delle proprietà quantistiche di simmetria delle funzioni d'onda elettroniche, ed applicare un'appropriata teoria statistica, la statistica di Fermi-Dirac (cui è dedicato il § 16.6). Ne risulta che il contributo elettronico a C_v dipende linearmente dalla temperatura, ed è generalmente piccolo rispetto al contributo vibrazionale.

Consideriamo ad esempio il rame (Fig 9.1 a destra); alla temperatura $T = 315$ K, il contributo vibrazionale al calore specifico molare è $c_v^{(\text{vib})} \simeq 3R \simeq 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mentre il contributo elettronico è molto più piccolo, $c_v^{(\text{el})} \simeq 0.21 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. A temperature molto basse, tuttavia,

l'andamento lineare di $c_v^{(el)}$ prevale sull'andamento parabolico di $c_v^{(vib)}$. Per $T < 15\text{ K}$ si ha $c_v^{(el)} > c_v^{(vib)}$.

Esempio 5: Il calore specifico dell'acqua

Il calore specifico molare a pressione costante dell'acqua è mostrato in Fig. 9.2 per diversi intervalli di temperatura. Una mole corrisponde al numero di Avogadro N_A di molecole H_2O . Sono evidenti sia la differenza tra le tre fasi solida, liquida e gassosa sia le dipendenze dalla temperatura.

Consideriamo prima la *fase gassosa*. La molecola H_2O ha 9 gradi di libertà: 3 traslazionali, 3 rotazionali e 3 vibrazionali. Ai 9 gradi di libertà corrispondono 12 termini quadratici dell'energia. Per il teorema di equipartizione dell'energia ci si aspetta $C_v/R = 6$ e $C_p/R = 7$. Tali valori sono raggiunti solo ad alta temperatura (Fig. 9.2, a sinistra). A bassa temperatura $C_p/R = 4$, c'è solo il contributo dei moti traslazionali e rotazionali. I tre modi vibrazionali corrispondono a valori $\hbar\omega$ rispettivamente di 0.19 eV (“bending”), 0.45 eV (“symmetric stretching”) e 0.46 eV (“asymmetric stretching”), e vengono progressivamente eccitati al crescere della temperatura. Il superamento del valore $C_p/R = 7$ ad alta temperatura può essere attribuito ad effetti anarmonici nei modi vibrazionali.

Consideriamo ora la *fase cristallina*. Nel cristallo molecolare dell'acqua (ghiaccio), per ogni mole si possono distinguere $3N_A$ modi vibrazionali di bassa frequenza connessi alle deboli forze intermolecolari (contributo $3R$), $3N_A$ modi librazionali di frequenza intermedia dovuti alle oscillazioni molecolari e $3N_A$ modi vibrazionali di alta frequenza connessi alle forti forze intramolecolari (le stesse che sono responsabili delle vibrazioni delle molecole nel gas). L'andamento in temperatura (Fig. 9.2, al centro) suggerisce che al di sotto di 273 K si stiano progressivamente popolando i modi librazionali, mentre quelli vibrazionali sono ancora non attivati.

Consideriamo infine la *fase liquida* (Fig. 9.2, a destra). La capacità termica è circa doppia di quella del solido e del gas a temperature comparabili. Ciò suggerisce che nel liquido esista un numero maggiore di gradi di libertà che nelle altre fasi. È notevole anche la dipendenza dalla temperatura, caratterizzata da un minimo intorno a circa 310 K.

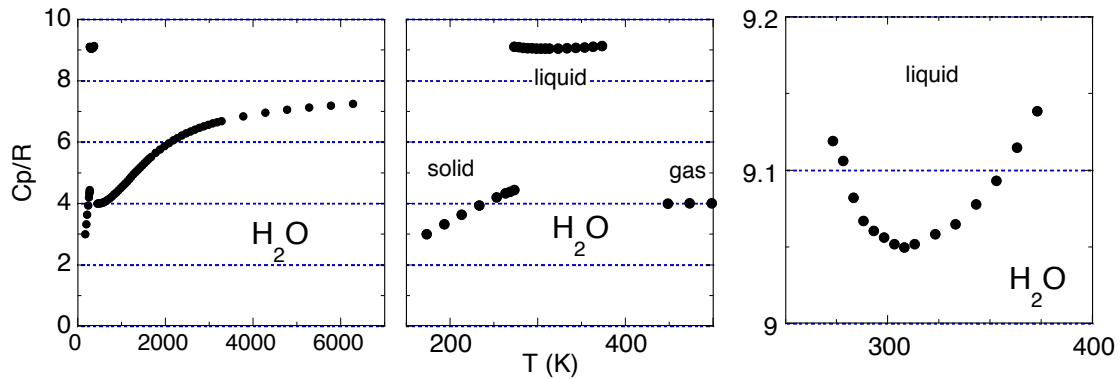


Figura 9.2: Calore specifico molare a pressione costante dell'acqua: a sinistra in un intervallo esteso di temperature, al centro in un intervallo ridotto che evidenzia le differenze tra le fasi solida, liquida e gassosa, a destra un ingrandimento del calore specifico della fase liquida.

Esempio 6: Solidi non cristallini

Il calore specifico dei solidi non cristallini, ed in particolare dei vetri, può essere significativamente differente da quello dei corrispondenti cristalli nella regione di bassa temperatura. Ad esempio, nella Fig. 9.3 sono confrontati i calori specifici per unità di massa della silice cristallina e vetrosa. La silice cristallina segue l'andamento tipico dei cristalli, con calore specifico proporzionale a T^3 a bassa temperatura. Nel vetro il calore specifico a bassa temperatura è più elevato. L'origine di questo comportamento anomalo è ancora oggetto di studio.

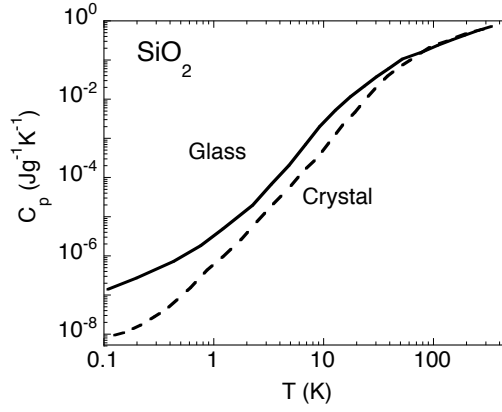


Figura 9.3: Calore specifico per unità di massa della silice SiO_2 : confronto tra la silice cristallina (linea tratteggiata) e la silice vetrosa (linea continua) [tratto da R.C. Zeller e R.O. Pohl, Phys. Rev. B 4, 2029 (1971)]. Si faccia attenzione alle scale logaritmiche.

9.2 Compressibilità

La compressibilità di un sistema misura il rapporto tra la variazione di volume in e la variazione di pressione, normalizzato al volume stesso.

Si distinguono la compressibilità isoterma χ_T , misurata a temperatura costante, e la compressibilità adiabatica χ_S , misurata ad entropia costante, definite rispettivamente come:

$$\boxed{\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \quad \boxed{\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S} \quad (9.14)$$

Poiché variazioni positive di pressione inducono variazioni negative di volume, e viceversa, il segno meno nelle definizioni (9.14) è introdotto per attribuire alle compressibilità valori positivi. Le compressibilità hanno le dimensioni dell'inverso della pressione, e si misurano in Pa^{-1} o in bar^{-1} .

Partendo dalle espressioni differenziali della funzione di Gibbs (8.46) e dell'entalpia (8.20), è facile vedere che il volume può essere espresso come

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (9.15)$$

Sostituendo il volume V espresso dalle (9.15) nelle (9.14) si ottengono le compressibilità come derivate seconde della funzione di Gibbs e dell'entalpia rispetto alla pressione:

$$\boxed{\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T} \quad \boxed{\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_S} \quad (9.16)$$

Come conseguenza della stabilità dell'equilibrio termodinamico, si può dimostrare che anche le compressibilità, come le capacità termiche, non possono essere negative (approfondiremo l'argomento al § 9.6): al crescere della pressione il volume non può crescere.

La relazione tra volume e pressione viene talora misurata, anziché dalle compressibilità, dai loro inversi, chiamati *moduli di volume*:

$$B_T = \frac{1}{\chi_T}, \quad B_S = \frac{1}{\chi_S}. \quad (9.17)$$

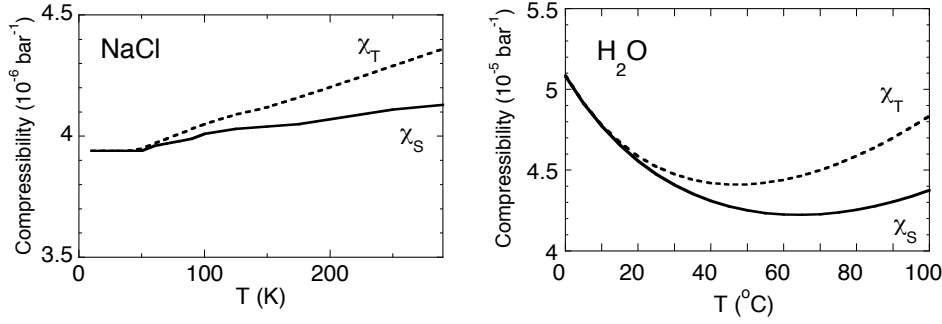


Figura 9.4: Compressibilità adiabatica e isoterma di NaCl (a sinistra) e dell'acqua liquida (a destra). Si faccia attenzione alle diverse scale orizzontali e verticali.

9.2.1 Esempi

Le compressibilità dipendono dallo stato termodinamico, ed in particolare dalla temperatura. Vediamo alcuni esempi.

Esempio 1: Gas ideale

Dalle equazioni dell'isoterma reversibile, $pV = \text{costante}$, e dell'adiabatica reversibile, $pV^\gamma = \text{costante}$ (dove $\gamma = c_p/c_v$ è il rapporto tra i calori specifici a pressione e volume costanti), si ottiene facilmente

$$\chi_T = \frac{1}{p}, \quad \chi_S = \frac{1}{\gamma p}. \quad (9.18)$$

Le compressibilità del gas ideale sono indipendenti dalla temperatura, ma dipendono fortemente dalla pressione. L'andamento delle compressibilità del gas ideale possono essere facilmente visualizzati considerando i grafici delle isoterme e adiabatiche reversibili nel piano pV .

Per confronto con altre sostanze, è utile tener presente che alla pressione atmosferica (1 bar) la compressibilità isoterma del gas ideale vale 1 bar^{-1} .

Esempio 2: Solido cristallino: NaCl

Le compressibilità adiabatica e isoterma del cloruro di sodio NaCl sono mostrate in Fig. 9.4 (a sinistra). Entrambe le compressibilità, misurate a pressione atmosferica, crescono debolmente con la temperatura. Si noti che per $T \rightarrow 0$ le compressibilità restano finite. A basse temperature $\chi_S \simeq \chi_T$, ad alte temperature $\chi_T > \chi_S$.

I valori a pressione atmosferica, $\chi_T \simeq 4 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$, sono comunque piccoli rispetto ai valori del gas ideale.

Esempio 3: Liquidi

Le compressibilità dei liquidi sono generalmente comprese tra 10^{-4} e 10^{-5} bar^{-1} , maggiori di quelle dei solidi ma molto minori di quelle dei gas. In genere anche per i liquidi la compressibilità cresce con la temperatura, a seguito dell'indebolimento delle forze di repulsione tra le molecole. Fa eccezione l'acqua, le cui compressibilità isoterma e adiabatica diminuiscono con la temperatura (Fig. 9.4, a destra).

9.3 Coefficiente di espansione termica

Il coefficiente di espansione termica di un sistema misura il rapporto tra la variazione di volume V e la variazione di temperatura T a pressione costante, normalizzato al volume stesso. Per definizione

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (9.19)$$

Inserendo l'espressione del volume come derivata parziale della funzione di Gibbs, eq. (9.15), si ottiene il coefficiente di espansione termica come derivata seconda mista della funzione di Gibbs:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right) \quad (9.20)$$

Il coefficiente di espansione termica si misura in K^{-1} .

9.3.1 Espansione termica lineare

Si definisce anche un coefficiente di espansione termica lineare, che descrive la variazione di una lunghezza ℓ in funzione della variazione di temperatura:

$$\alpha = \frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_p \quad (9.21)$$

In generale, il coefficiente di espansione termica lineare può dipendere dalla direzione. Nei solidi si misurano sperimentalmente i coefficienti di espansione lineare. Per risalire ai coefficienti di volume (9.19) è necessario conoscere la relazione tra β e α . Tale relazione può essere più o meno complessa a seconda delle proprietà di simmetria del sistema.

Nei cristalli in cui gli assi delle celle elementari sono ortogonali tra loro, il coefficiente di espansione di volume β è legato ai tre coefficienti di espansione lineare nelle tre direzioni x, y, z dalla semplice relazione

$$\beta = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z \quad (9.22)$$

Infatti, poiché $V = \ell_x \ell_y \ell_z$, si ha

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \ell_x}{\partial T} \right)_p \ell_y \ell_z + \frac{1}{V} \ell_x \left(\frac{\partial \ell_y}{\partial T} \right)_p \ell_z + \frac{1}{V} \ell_x \ell_y \left(\frac{\partial \ell_z}{\partial T} \right)_p \\ &= \frac{1}{\ell_x} \left(\frac{\partial \ell_x}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{\ell_y} \left(\frac{\partial \ell_y}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{\ell_z} \left(\frac{\partial \ell_z}{\partial T} \right)_p = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z \end{aligned}$$

Nei cristalli con assi non ortogonali (sistemi monoclini e triclini) la relazione tra i coefficienti di espansione lineare e di volume è più complicata.

Nei *sistemi isotropi* (gas, liquidi, vetri, cristalli a simmetria cubica) l'espansione termica lineare è indipendente dalla direzione, e $\beta = 3\alpha$.

9.3.2 Esempi

Il coefficiente di espansione termica dipende dallo stato termodinamico, ed in particolare dalla temperatura. Vediamo alcuni esempi.

Esempio 1: Gas ideale

Dall'equazione di stato $pV = nRT$ si ricava immediatamente che a pressione costante il volume cresce linearmente con la temperatura e che

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (9.23)$$

Al crescere della temperatura il coefficiente di espansione termica del gas ideale si riduce fortemente. Il volume molare cresce proporzionalmente alla temperatura: $v = RT/p$.

Esempio 2: Solido cristallino: NaCl

Nei solidi cristallini l'andamento del coefficiente di espansione termica è molto simile all'andamento del calore specifico. $\beta \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$, mentre ad alte temperature β tende ad un valore costante. In Fig. 9.5 (a sinistra) è mostrato l'esempio del cloruro di sodio NaCl. È da notare che, mentre il calore specifico viene calcolato con ottima approssimazione considerando le vibrazioni atomiche in approssimazione armonica, l'espansione termica dipende

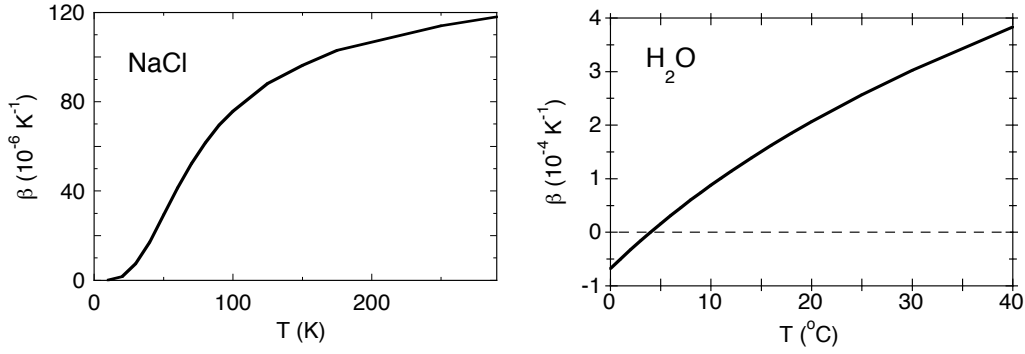


Figura 9.5: Coefficiente di espansione termica di volume di NaCl (a sinistra) e dell'acqua (a destra).

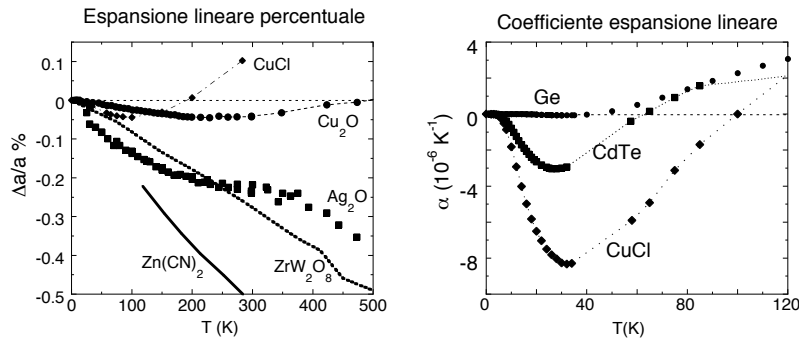


Figura 9.6: Esempi di cristalli con espansione termica negativa isotropa. A sinistra: espansione lineare percentuale di alcuni cristalli con differenti strutture cristalline a simmetria cubica. A destra: coefficiente di espansione lineare α per tre cristalli con la medesima struttura cristallina della zinblend; il coefficiente di espansione di volume è $\beta = 3\alpha$. Si noti che CuCl compare in entrambi i grafici.

dall'anarmonicità dell'energia potenziale cristallina; un cristallo perfettamente armonico non ha espansione termica.

La relazione tra calore specifico e coefficiente di espansione termica verrà presa in considerazione ed approfondita al § 9.4.

Esempio 3: *Acqua liquida*

L'acqua liquida ha coefficiente di espansione termica negativo al di sotto di 4 ° K (Fig. 9.5, a destra).

Esempio 4: *Espansione termica negativa nei cristalli*

L'espansione termica non è sempre positiva. Ad esempio, alcuni cristalli con struttura anisotropa presentano espansione negativa in una direzione, perlomeno in un intervallo di temperature, positiva nelle rimanenti due direzioni indipendenti.

Esistono anche cristalli a struttura cubica che presentano espansione termica negativa isotropa. In alcuni cristalli l'espansione negativa isotropa è relativamente debole e limitata ad un piccolo intervallo di temperature: è il caso del silicio, del germanio e di alcuni cristalli con la struttura della zinblend; alcuni esempi sono mostrati in Fig. 9.6 a destra.

In altri cristalli l'espansione negativa isotropa può essere forte, ed interessare larghi intervalli di temperatura; alcuni esempi sono mostrati in Fig. 9.6 a sinistra. Particolarmente interessante è il tungstato di zirconio ZrW_2O_8 , che nel 1996 fu scoperto avere espansione negativa da 2 a 1050 K.

9.3.3 Espansione termica ed entropia

Possiamo trovare un'espressione alternativa del coefficiente di espansione termica facendo uso delle relazioni di Maxwell introdotte al § 7.3. Dalla (7.45) si ottiene

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (9.24)$$

L'espansione termica, cioè la dipendenza del volume dalla temperatura a pressione costante, è collegata alla dipendenza dell'entropia dalla pressione a temperatura costante. Possiamo ulteriormente raffinare il concetto scomponendo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

e ricordando la definizione di compressibilità isoterma (9.14), per cui:

$$\beta = \chi_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (9.25)$$

Poiché la compressibilità χ_T non può essere negativa (come vedremo al § 9.6), la (9.25) mostra che

- si ha espansione positiva se l'entropia S aumenta quando il volume V aumenta,
- si ha espansione negativa se l'entropia S diminuisce quando il volume V aumenta.

Esempio 1: Applichiamo le (9.24) e (9.25) al caso del gas ideale.

Una variazione positiva di temperatura $\Delta T > 0$ a pressione p costante provoca una variazione positiva di volume $\Delta V > 0$. Il coefficiente di espansione è quindi positivo, secondo la (9.24). Il processo comporta ingresso di calore $Q > 0$, variazione di energia interna $\Delta U > 0$ e produzione di lavoro $W < 0$. In corrispondenza si ha una variazione di entropia $\Delta S = nc_p \ln(V_f/V_i)$.

Consideriamo ora la (9.25). Una variazione positiva di volume $\Delta V > 0$ in condizioni isoterme (T costante) provoca una variazione positiva di entropia $\Delta S > 0$. Il processo comporta ingresso di calore $Q > 0$ e produzione di lavoro $W < 0$ senza variazione di energia interna, $\Delta U = 0$. La variazione di entropia è $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$.

Esempio 2: L'acqua liquida ha coefficiente di espansione termica negativo tra 0° e 4° C. L'espansione negativa può essere associata tramite la (9.25) al fatto che la compressione provoca la rottura di legami a idrogeno tetraedrici, con conseguente aumento di entropia.

9.4 Relazioni tra le funzioni risposta

Le funzioni risposta non sono tra di loro indipendenti. La teoria termodinamica macroscopica che abbiamo introdotto nei capitoli precedenti consente di stabilire alcune relazioni tra le funzioni risposta. In questo paragrafo studieremo tre relazioni particolarmente importanti:

- la differenza tra capacità termiche a pressione costante e a volume costante,
- il rapporto tra capacità termiche a pressione costante e a volume costante,
- la relazione tra espansione termica, capacità termica e compressibilità.

9.4.1 Differenza tra capacità termiche

Come abbiamo già osservato, le capacità termiche a pressione e a volume costante sono differenti. Si dimostra (vedi più avanti) che la differenza tra le capacità termiche (e tra i calori specifici molari) può essere espressa in funzione del coefficiente di espansione termica e della compressibilità isoterma nel seguente modo:

$$\boxed{C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\chi_T}}, \quad \boxed{c_p - c_v = \frac{Tv\beta^2}{\chi_T}}, \quad (9.26)$$

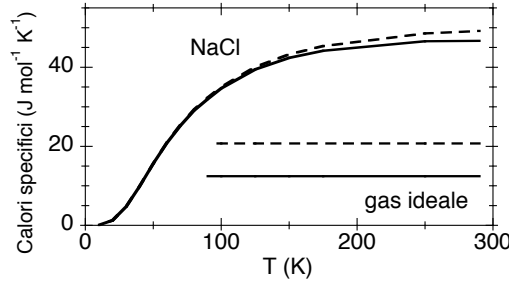


Figura 9.7: Calori specifici a volume costante (linee continue) e a pressione costante (linee tratteggiate) per un gas ideale e per NaCl.

dove V è il volume, $v = V/n$ è il volume molare.

Dalla (9.26) possiamo trarre le seguenti conclusioni di carattere generale:

- La capacità termica a pressione costante non è mai minore della capacità termica a volume costante, $C_p \geq C_v$ (perchè $\chi_T > 0$ sempre).
- Quando $T \rightarrow 0$, la differenza $C_p - C_v \rightarrow 0$ (perchè $\beta \rightarrow 0$ e $\chi_T > 0$).
- Se $\beta = 0$, allora $C_p = C_v$.

Esempio 1: Nel caso del gas ideale abbiamo visto che $\beta = 1/T$, $\chi_T = 1/p$. Pertanto

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\chi_T} = \frac{pV}{T} = nR, \quad c_p - c_v = nR. \quad (9.27)$$

La differenza tra i due calori specifici non dipende dalla temperatura (Fig. 9.7).

Esempio 2: Nei solidi cristallini la differenza $c_p - c_v$ cresce con la temperatura, ed è generalmente trascurabile a basse temperature. In Fig. 9.7 i calori specifici di NaCl sono confrontati con i calori specifici del gas ideale.

Dimostrazione della (9.26)

Per dimostrare la (9.26), consideriamo il calore scambiato reversibilmente da una sostanza pura, $dQ_{\text{rev}} = T dS$, ed esprimiamo l'entropia in funzione di due diversi insiemi di variabili di stato:

$$S(T, p, n), \quad S(T, V, n), \quad (9.28)$$

dove n è mantenuto comunque costante ($dn = 0$). Si noti che le (9.28) non rappresentano equazioni fondamentali, nel senso che non contengono l'informazione completa sul sistema termodinamico, che sarebbe invece contenuta nella funzione $S(U, V, n)$. Le (9.28) sono tuttavia sufficienti per la dimostrazione che vogliamo fare.

Differenziando le (9.28) si ottengono le due espressioni

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp, \quad (9.29)$$

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (9.30)$$

Sottraiamo la (9.30) dalla (9.29)

$$0 = (C_p - C_v) dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (9.31)$$

Le due derivate parziali che compaiono nella (9.31) non sono facilmente misurabili in modo diretto. Conviene sostituirle facendo uso delle relazioni di Maxwell (7.45) e (7.44) del § 7.3:

$$(C_p - C_v) dT = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV. \quad (9.32)$$

Ricaviamo ora il differenziale dT dalla (9.32), e lo uguagliamo al differenziale della funzione $T(p, V)$:

$$dT = \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (9.33)$$

Poiché p e V sono variabili indipendenti, devono essere uguali sia i coefficienti di dp che i coefficienti di dV nel secondo e terzo membro della (9.33).

Fissiamo l'attenzione sui coefficienti di dV ; uguagliandoli e sfruttando successivamente le identità (7.49) e (7.51) si ottiene

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (9.34)$$

da cui la (9.26).

9.4.2 Rapporto tra capacità termiche

È possibile collegare il rapporto tra le capacità termiche al rapporto tra le compressibilità:

$$\boxed{\frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_S}}. \quad (9.35)$$

Dalla (9.35) possiamo trarre le seguenti conclusioni di carattere generale:

- Poiché $C_p \geq C_v$, anche $\chi_T \geq \chi_S$.
- Quando $C_p = C_v$, anche $\chi_T = \chi_S$.

Esempio: Nel caso del gas ideale abbiamo visto che $\chi_T = 1/p$, $\chi_S = 1/\gamma p$. Pertanto

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma. \quad (9.36)$$

Dimostrazione della (9.35)

Partiamo ancora dalle espressioni $T dS$ delle (9.29) e (9.30) e facciamo ancora uso delle relazioni di Maxwell (7.45) e (7.44) del § 7.3:

$$T dS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp, \quad (9.37)$$

$$T dS = C_v dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV. \quad (9.38)$$

Consideriamo ora un processo ad entropia costante. Imponendo $dS = 0$ nelle (9.37) e (9.38) si ottengono le equazioni

$$C_p (dT)_s = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (dp)_s, \quad C_v (dT)_s = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v (dV)_s \quad (9.39)$$

da cui il rapporto

$$\frac{C_p}{C_v} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s, \quad (9.40)$$

da cui la (9.35). Nell'ultimo passaggio si è fatto uso dell'identità (7.51).

9.4.3 Espansione termica e funzione di Grüneisen

Il coefficiente di espansione termica dei solidi ha un andamento in funzione della temperatura molto simile a quello della capacità termica (si confronti la Fig. 9.5, a sinistra, con la Fig. 9.1). Per comprendere le peculiarità di comportamento delle diverse sostanze è utile decomporre il coefficiente di espansione termica β nel prodotto di più fattori, secondo la seguente procedura. Innanzitutto sfruttiamo l'identità (7.51) per sviluppare la derivata parziale ed evidenziare il contributo della compressibilità isoterma:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \chi_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (9.41)$$

La derivata della pressione rispetto alla temperatura può essere ulteriormente sviluppata

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (9.42)$$

per mettere in luce anche il contributo della capacità termica a volume costante:

$$\beta = \chi_T \frac{C_v}{V} \left[\frac{\partial p}{\partial(U/V)} \right]_V. \quad (9.43)$$

Nella (9.43) la derivata della pressione rispetto all'energia U è stata sostituita dalla derivata rispetto alla densità di energia U/V .

La (9.43) evidenzia la connessione tra il coefficiente di espansione termica da una parte e la capacità termica e la compressibilità dall'altra. Il terzo fattore a destra nella (9.43)

$$\gamma = \left[\frac{\partial p}{\partial(U/V)} \right]_V \quad (9.44)$$

è detto funzione di Grüneisen. Il coefficiente di espansione può pertanto venire espresso come

$$\boxed{\beta = \gamma \chi_T \frac{C_v}{V} = \gamma \chi_T \frac{c_v}{v}} \quad (9.45)$$

dove nell'ultimo passaggio compare il rapporto tra calore specifico molare c_v e volume molare v . Da un punto di vista fisico, la (9.45) esprime il fatto che l'espansione termica può essere decomposta in tre passi logici:

1. Un aumento di temperatura corrisponde ad un aumento dell'energia interna, misurato dal calore specifico a volume costante c_v (mai negativo).
2. L'aumento di energia interna produce una variazione di pressione, che può essere positiva o negativa, ed è misurata dalla funzione di Grüneisen (9.44). Se $\gamma > 0$, un aumento di energia comporta anche un aumento di pressione interna rispetto alla pressione di equilibrio (cioè alla pressione costante esterna); se $\gamma < 0$, un aumento di energia comporta una riduzione di pressione interna.
3. Poiché il sistema deve rimanere in equilibrio con il suo ambiente a pressione costante, l'eventuale tendenza ad aumentare la pressione interna a seguito del riscaldamento ($\gamma > 0$) deve essere compensata da una riduzione di pressione ottenuta mediante aumento di volume (χ_T non è mai negativo); viceversa, l'eventuale tendenza a diminuire la pressione interna a seguito del riscaldamento ($\gamma < 0$) deve essere compensata da un aumento di pressione ottenuto mediante riduzione di volume.

La dipendenza della funzione di Grüneisen dalla temperatura descrive le peculiarità dei diversi sistemi. In particolare, poiché entrambe χ_T e C_v sono per definizione non negative, l'eventuale

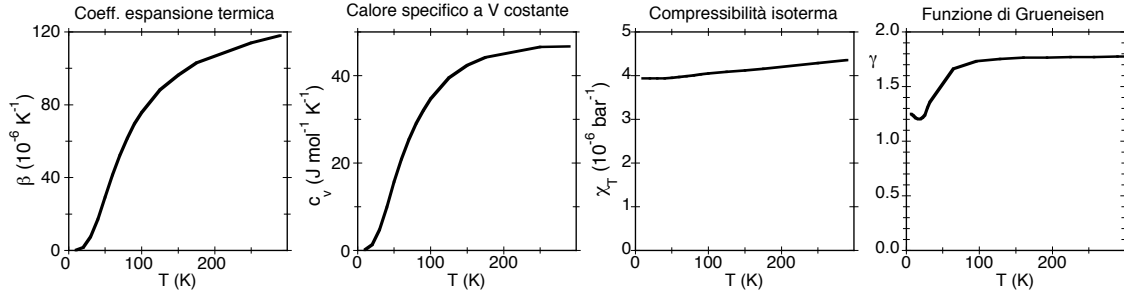


Figura 9.8: Espansione termica di NaCl. Da sinistra verso destra: coefficiente di espansione termica di volume β , calore specifico molare a volume costante c_v , compressibilità isoterma χ_T e funzione di Grüneisen γ . Le quattro funzioni sono collegate dalla (9.45); il volume molare v varia molto poco, da 0.0264 litri/mol a 10 K a 0.027 litri/mol a 290 K.

segno negativo del coefficiente di espansione β va ricondotto al segno negativo della funzione di Grüneisen.

Nota: Non si confonda la funzione di Grüneisen γ introdotta qui sopra con il rapporto $\gamma = C_p/C_v$ delle capacità termiche dei gas ideali.

Esempio 1: Nel caso del gas ideale monoatomico, partendo dalle equazioni di stato termica $pV = nRT$ e calorica $U = 3nRT/2$, si trova che la funzione di Grüneisen è costante e vale $\gamma = 2/3$. È facile verificare la validità della (9.45) inserendo i valori noti di β , χ_T e C_v .

Esempio 2: Un esempio delle diverse funzioni che compaiono nella (9.45) è dato in Fig. 9.8 per il caso del cristallo NaCl. Per NaCl la funzione di Grüneisen è sempre positiva, assume valori dell'ordine dell'unità e le sue variazioni sono evidenti nella zona di basse temperature.

9.5 Funzioni risposta ed energia libera di Gibbs

Abbiamo detto più volte che la conoscenza di uno dei potenziali termodinamici U, H, F, G in funzione delle sue coordinate indipendenti corrisponde alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche di un sistema. Ora che abbiamo introdotto le funzioni risposta, è possibile dare un esempio di come sia possibile determinare sperimentalmente l'espressione di un potenziale termodinamico in funzione delle sue coordinate.

Allo scopo, fissiamo l'attenzione su un sistema chiuso ad un solo componente, per cui $dn = 0$. Le variabili indipendenti più facilmente controllabili sperimentalmente sono la pressione p e la temperatura T ; considereremo pertanto come potenziale termodinamico la funzione di Gibbs G . Lo stato del sistema è rappresentato da un punto nel piano (T, p) (Fig. 9.9). Ad ogni punto del piano (T, p) corrisponde un valore della funzione di Gibbs G , a meno di una costante additiva. Poiché G è una funzione di stato, la sua variazione ΔG tra due punti qualsiasi del piano (T, p) non dipende dalla trasformazione che collega i due punti.

Il problema che ci poniamo è il seguente: una volta fissato un valore di riferimento arbitrario G_0 per la funzione di Gibbs in un punto (T_0, p_0) scelto come riferimento, come possiamo determinare il valore di G in qualsiasi altro punto (T, p) ?

Il problema può essere risolto mediante la misurazione sperimentale di alcune delle funzioni risposta. Le funzioni risposta che dipendono dalle variabili indipendenti p e T , cioè C_p , β e χ_T , sono misurabili con relativa facilità. Come abbiamo visto, le tre funzioni risposta sono collegate alle derivate seconde della funzione di Gibbs:

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right), \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T. \quad (9.46)$$

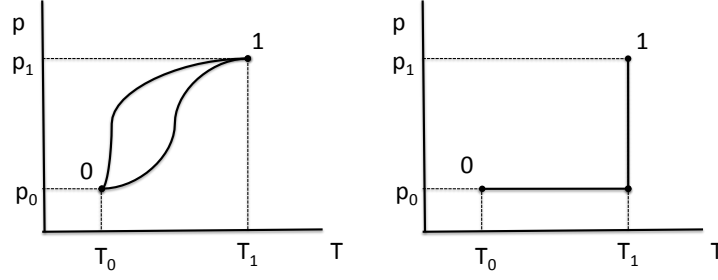


Figura 9.9: A illustrazione del calcolo della variazione della funzione di Gibbs tra uno stato di riferimento 0 ed un generico stato 1. A sinistra: la variazione della funzione di stato G è indipendente dalla trasformazione (reversibile). A destra, un possibile cammino di integrazione.

Poiché stiamo considerando un sistema ad un solo componente, è utile riferirsi alle grandezze molari $c_p = C_p/n$, $g = G/n$, $v = V/n$, e riscrivere le (9.46):

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right), \quad \chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T. \quad (9.47)$$

Una volta fissato arbitrariamente il valore della funzione di Gibbs per un determinato stato di riferimento “0”, $g_0 = g(T_0, p_0)$, la funzione di Gibbs molare può essere calcolata in qualunque altro stato “1” mediante integrale lungo qualsiasi percorso reversibile (Fig. 9.9, a sinistra):

$$g(T_1, p_1) = g(T_0, p_0) + \int_0^1 dg. \quad (9.48)$$

È conveniente scegliere un cammino d’integrazione comodo. Ad esempio (Fig. 9.9, a destra) consideriamo la successione di

- una trasformazione isobara a pressione p_0 da (T_0, p_0) a (T_1, p_0) ;
- una trasformazione isoterma a temperatura T_1 da (T_1, p_0) a (T_1, p_1) .

Inserendo il differenziale della funzione di Gibbs molare, $dg = -s dT + v dp$, la (9.48) diventa

$$g(T_1, p_1) = g(T_0, p_0) - \int_{T_0}^{T_1} s(T, p_0) dT + \int_{p_0}^{p_1} v(T_1, p) dp. \quad (9.49)$$

Il primo integrale della (9.49), a pressione p_0 costante, richiede la conoscenza dell’entropia molare s , che a sua volta può essere calcolata a partire dalla conoscenza del calore specifico molare a pressione costante:

$$s(T, p_0) = s(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T')}{T'} dT'. \quad (9.50)$$

Il valore $s_0 = s(T_0, p_0)$ nella (9.50) può essere fissato arbitrariamente; in taluni casi può essere determinato con l’aiuto del Terzo Principio ($S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$, si veda il Capitolo 20).

Il secondo integrale della (9.49), a temperatura T_1 costante, richiede la conoscenza del volume molare v , che, come $v_0 = v(T_1, p_0)$, può essere misurato.

In definitiva, la funzione di Gibbs molare g può venire calcolata a partire dalla conoscenza del calore specifico c_p e della dipendenza del volume dalla pressione, a meno di una costante additiva $g_0 = g(T_0, p_0)$ e talora della costante dell’entropia $s_0 = s(T_0, p_0)$.

La funzione di Gibbs molare corrisponde al potenziale chimico, $g = \mu$. Vedremo più avanti, al § 11.2, come calcolare esplicitamente il potenziale chimico dei gas ideali.

9.6 Stabilità dell'equilibrio termodinamico

Al § 6.2 abbiamo visto che la condizione di equilibrio termodinamico per un sistema isolato è che l'entropia S sia massima rispetto a tutti i possibili processi virtuali che possono avere inizio dallo stato di equilibrio: $\Delta S < 0$.

Nel seguito abbiamo esteso la descrizione termodinamica ai sistemi non isolati, introducendo la rappresentazione dell'energia (§ 6.3) ed i potenziali termodinamici nella rappresentazione dell'energia (Cap. 8). Abbiamo visto che per ogni diversa scelta delle coordinate termodinamiche indipendenti la condizione di equilibrio termodinamico è ricondotta ad una condizione di minimo del potenziale termodinamico corrispondente.

Vogliamo ora approfondire il problema della stabilità dell'equilibrio termodinamico, e vedere come la condizione di stabilità per i sistemi isolati implichi la presenza di vincoli ai valori di alcune funzioni risposta.

9.6.1 Considerazioni generali

In Meccanica, come abbiamo già visto al § 1.3, l'equilibrio può essere stabile, metastabile, instabile o indifferente. La condizione di stabilità è legata alla forma della superficie dell'energia potenziale in funzione delle coordinate generalizzate. In Meccanica la condizione di equilibrio instabile è in linea di principio realizzabile se qualsiasi sollecitazione esterna è assente.

In Termodinamica lo stato di equilibrio è necessariamente stabile. Un sistema termodinamico è costituito da un numero estremamente elevato di componenti elementari, e non è pertanto possibile evitare fluttuazioni rispetto alla situazione di equilibrio a livello microscopico.

In un sistema isolato, ad esempio, le fluttuazioni corrispondono a trasferimenti delle grandezze estensive U, V, n_i tra diverse parti del sistema, e sono descritte a livello macroscopico come processi virtuali. Se uno stato di equilibrio non fosse stabile, sarebbero possibili fluttuazioni che conducono ad un aumento di entropia, $\Delta S > 0$; ma a quel punto il sistema si risistemerebbe nel nuovo stato ad entropia maggiore.

La tendenza di un sistema termodinamico in equilibrio a riassorbire le inevitabili fluttuazioni è una conseguenza del Postulato II introdotto al § 5.3; essa viene talora citata come “Principio di Le Chatelier”.

Si noti comunque che in particolari situazioni si possono realizzare e mantenere anche per tempi relativamente lunghi stati di equilibrio metastabile, cioè caratterizzati da un massimo relativo ma non assoluto di entropia S (un classico esempio è il diamante), o addirittura stati di non equilibrio (un importante esempio sono i solidi allo stato vetroso). Tali stati si realizzano quando la barriera di energia da superare per raggiungere lo stato di equilibrio stabile è alta rispetto all'entità delle fluttuazioni possibili (Capitolo 22). A sua volta, l'entità delle fluttuazioni dipende da fattori cinetici a livello microscopico.

9.6.2 Condizioni di stabilità

Consideriamo un sistema chiuso ed isolato con un solo componente. Le coordinate termodinamiche indipendenti sono U, V, n . La funzione termodinamica è l'entropia $S(U, V, n)$.

Come dimostreremo più sotto al § 9.6.3, la condizione di stabilità dell'equilibrio impone i seguenti vincoli (9.51), (9.52), (9.53) alle funzioni risposta.

Stabilità termica

La stabilità dell'equilibrio termodinamico richiede che il calore specifico a volume costante sia positivo:

$$c_v > 0 \quad (9.51)$$

Come abbiamo visto al § 9.4 (equazione 9.26), il calore specifico a pressione costante non è mai inferiore al calore specifico a volume costante. Pertanto anche $c_p > 0$.

Cerchiamo di capire il significato fisico della (9.51) in relazione alla stabilità dell'equilibrio. All'equilibrio, la temperatura è omogenea in tutto il sistema. Consideriamo un processo virtuale consistente nel trasferimento di energia sotto forma di calore dal sotto-sistema 1 al sotto-sistema 2. La (9.51) implica che il sotto-sistema 2 che riceve energia aumenta la sua temperatura, mentre il sotto-sistema 1 che cede energia riduce la sua temperatura; la fluttuazione crea pertanto uno squilibrio di temperatura che induce un flusso di energia dal sotto-sistema 2 al sotto-sistema 1 e che riporta il sistema all'equilibrio. Le fluttuazioni di energia sono perciò riassorbite spontaneamente dal sistema.

Nota: Nei cristalli, per $T \rightarrow 0$ il calore specifico $c_v \rightarrow 0$. In realtà la temperatura $T = 0$ è irraggiungibile (Terzo Principio della Termodinamica, Capitolo 20), per cui la disuguaglianza $c_v > 0$ è sempre verificata. Si noti che quando c_v diminuisce, i gradienti di temperatura generati da una data fluttuazione di energia crescono.

Stabilità meccanica

La stabilità dell'equilibrio termodinamico richiede che la compressibilità isoterma non sia negativa:

$$\boxed{\chi_T > 0} \quad (9.52)$$

Come abbiamo visto al § 9.4 (equazione 9.35), il rapporto tra compressibilità adiabatica e compressibilità isoterma è sempre positivo, per cui anche $\chi_S > 0$.

Cerchiamo di capire il significato fisico della (9.52) in relazione alla stabilità dell'equilibrio. Per fissare le idee, consideriamo un gas racchiuso in un cilindro chiuso, e diviso in due parti uguali da un pistone scorrevole. All'equilibrio, la pressione è omogenea in tutto il sistema. Consideriamo un processo virtuale consistente nel trasferimento di volume dal sotto-sistema 1 al sotto-sistema 2, ad esempio per spostamento del pistone. La (9.52) implica che il sotto-sistema 2 che aumenta il volume diminuisce la pressione, mentre il sotto-sistema 1 che diminuisce il volume aumenta la pressione (si riveda la definizione (9.14) della compressibilità); la fluttuazione crea pertanto uno squilibrio di pressione che induce un flusso di volume dal sotto-sistema 2 al sotto-sistema 1 e che riporta il sistema all'equilibrio. Le fluttuazioni di volume sono perciò riassorbite spontaneamente dal sistema.

Stabilità chimica

Infine la stabilità dell'equilibrio termodinamico richiede che

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{pT} > 0} \quad (9.53)$$

Cerchiamo di capire il significato fisico della (9.53) in relazione alla stabilità dell'equilibrio. Per fissare le idee, consideriamo un gas racchiuso in un cilindro chiuso. All'equilibrio, il potenziale chimico μ è omogeneo in tutto il sistema. Consideriamo un processo virtuale consistente nel trasferimento di materia dal sotto-sistema 1 al sotto-sistema 2. La (9.53) implica che il sotto-sistema 2 che aumenta la densità aumenta anche il suo potenziale chimico, mentre il sotto-sistema 1 che diminuisce la densità diminuisce anche il potenziale chimico; la fluttuazione crea pertanto uno squilibrio di potenziale chimico che induce un flusso di materia dal sotto-sistema 2 al sotto-sistema 1 e che riporta il sistema all'equilibrio. Le fluttuazioni di densità sono perciò riassorbite spontaneamente dal sistema.

9.6.3 Dimostrazione delle (9.51), (9.52), (9.53)

Accenniamo al metodo di dimostrazione delle tre relazioni (9.51)-(9.53), senza entrare nei dettagli matematici.

Fissiamo sempre l'attenzione su un sistema chiuso ed isolato con un solo componente, descritto quindi dalle tre variabili estensive U, V, n , che indicheremo genericamente con il simbolo X_i . Per

studiare l'effetto di una fluttuazione rispetto allo stato di equilibrio, dividiamo il sistema in due sotto-sistemi uguali, individuati dai valori dell'indice $\alpha = 1, 2$.

Consideriamo ora un processo virtuale consistente nello scambio di energia U , volume V e materia n tra i due sotto-sistemi.

La variazione differenziale di entropia di ciascuno dei due sottosistemi è data dalla consueta relazione

$$\begin{aligned} dS^{(\alpha)} &= \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial U^{(\alpha)}} \right)_{V,n} dU^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial V^{(\alpha)}} \right)_{U,n} dV^{(\alpha)} + \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial n^{(\alpha)}} \right)_{V,U} dn^{(\alpha)} \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial X_i^{(\alpha)}} \right) dX_i^{(\alpha)}. \end{aligned} \quad (9.54)$$

Consideriamo ora la variazione di entropia di ciascuno dei due sottosistemi per una fluttuazione finita rispetto al valore di equilibrio. Tale variazione può essere sviluppata in serie di potenze rispetto alle variazioni delle variabili estensive ΔX_i . Consideriamo solo i primi due ordini dello sviluppo. Per ognuno dei due sottosistemi ($\alpha = 1, 2$) si ha

$$\begin{aligned} \Delta S^{(\alpha)} &= S^{(\alpha)} - S_0^{(\alpha)} \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial S^{(\alpha)}}{\partial X_i^{(\alpha)}} \right)_0 \Delta X_i^{(\alpha)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 S^{(\alpha)}}{\partial X_i^{(\alpha)} \partial X_j^{(\alpha)}} \right)_0 \Delta X_i^{(\alpha)} \Delta X_j^{(\alpha)}, \end{aligned} \quad (9.55)$$

dove l'indice 0 indica la situazione di equilibrio.

La variazione totale di entropia del sistema, per la condizione di stabilità dell'equilibrio, deve soddisfare l'equazione

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} < 0. \quad (9.56)$$

Il contributo a ΔS delle sommatorie semplici delle (9.55) è nullo,

$$\sum_i \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial X_i^{(1)}} \right)_0 \Delta X_i^{(1)} + \sum_i \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial X_i^{(2)}} \right)_0 \Delta X_i^{(2)} = 0, \quad (9.57)$$

perchè $\Delta X_i^{(2)} = -\Delta X_i^{(1)}$ e le derivate parziali della (9.57), che corrispondono alle variabili intensive, sono uguali in condizioni di equilibrio.

La variazione di entropia del sistema a seguito della fluttuazione finita è pertanto determinata dalle sommatorie doppie delle (9.55):

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 S^{(\alpha)}}{\partial X_i^{(\alpha)} \partial X_j^{(\alpha)}} \right)_0 \Delta X_i^{(\alpha)} \Delta X_j^{(\alpha)} \leq 0. \quad (9.58)$$

La (9.58) è una forma quadratica definita nulla o negativa. Per ricavare le condizioni di stabilità dovremo fare una serie di passaggi algebrici. Il lettore non interessato ai dettagli della dimostrazione può saltare direttamente alla formula finale (9.68).

Riscriviamo la (9.58) per esteso, esplicitando le variabili (e portando gli indici α al pedice)

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \Delta U_{\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial U_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}} \right) \Delta U_{\alpha} + \frac{\partial}{\partial V_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}} \right) \Delta V_{\alpha} + \frac{\partial}{\partial n_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}} \right) \Delta n_{\alpha} \right] \\ &\quad + \Delta V_{\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial U_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}} \right) \Delta U_{\alpha} + \frac{\partial}{\partial V_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}} \right) \Delta V_{\alpha} + \frac{\partial}{\partial n_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}} \right) \Delta n_{\alpha} \right] \\ &\quad + \Delta n_{\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial U_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial n_{\alpha}} \right) \Delta U_{\alpha} + \frac{\partial}{\partial V_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial n_{\alpha}} \right) \Delta V_{\alpha} + \frac{\partial}{\partial n_{\alpha}} \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial n_{\alpha}} \right) \Delta n_{\alpha} \right] \end{aligned} \quad (9.59)$$

Sostituendo

$$\left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}} \right) = \frac{1}{T_{\alpha}}, \quad \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}} \right) = \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}}, \quad \left(\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial n_{\alpha}} \right) = -\frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}}, \quad (9.60)$$

la (9.59) può essere riscritta

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \left\{ \Delta U_{\alpha} \Delta \left(\frac{1}{T_{\alpha}} \right) + \Delta V_{\alpha} \Delta \left(\frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} \right) - \Delta n_{\alpha} \Delta \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} \right) \right\}. \quad (9.61)$$

Sviluppando

$$\Delta \left(\frac{1}{T_{\alpha}} \right) = - \frac{1}{T_{\alpha}^2} \Delta T_{\alpha} \quad (9.62)$$

$$\Delta \left(\frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} \right) = \frac{1}{T_{\alpha}} \Delta p_{\alpha} - \frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}^2} \Delta T_{\alpha} \quad (9.63)$$

$$\Delta \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} \right) = \frac{1}{T_{\alpha}} \Delta \mu_{\alpha} - \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}^2} \Delta T_{\alpha} \quad (9.64)$$

sostituendo

$$\Delta U_{\alpha} = T_{\alpha} \Delta S_{\alpha} - p_{\alpha} \Delta V_{\alpha} + \mu_{\alpha} \Delta n_{\alpha} \quad (9.65)$$

e semplificando i termini simili si ottiene una forma più semplice della (9.61):

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{2T} \sum_{\alpha=1,2} [-\Delta T_{\alpha} \Delta S_{\alpha} + \Delta p_{\alpha} \Delta V_{\alpha} - \Delta \mu_{\alpha} \Delta n_{\alpha}]. \quad (9.66)$$

Assumiamo ora come variabili indipendenti $T_{\alpha}, V_{\alpha}, n_{\alpha}$, ed esprimiamo la variazione di ciascuna delle tre variabili dipendenti $\Delta S_{\alpha}, \Delta p_{\alpha}, \Delta \mu_{\alpha}$ come sviluppo al primo ordine delle tre variabili indipendenti.

Tenendo conto delle definizioni delle funzioni risposta e facendo uso opportuno delle relazioni di Maxwell si ottiene la nuova forma quadratica

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1,2} \Delta T_{\alpha} & \left[-\frac{C_v}{T} \Delta T_{\alpha} - \frac{\beta}{\chi_T} \Delta V_{\alpha} + \frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} \Delta n_{\alpha} \right] \\ & + \Delta V_{\alpha} \left[+\frac{\beta}{\chi_T} \Delta T_{\alpha} - \frac{1}{V_{\alpha} \chi_T} \Delta V_{\alpha} + \left(\frac{\partial p_{\alpha}}{\partial n_{\alpha}} \right) \Delta n_{\alpha} \right] \\ & + \Delta n_{\alpha} \left[-\frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} \Delta T_{\alpha} - \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial V_{\alpha}} \right) \Delta V_{\alpha} - \frac{\partial \mu}{\partial n_{\alpha}} \Delta n_{\alpha} \right] \end{aligned} \quad (9.67)$$

I termini non diagonali si semplificano.

Rimane una forma diagonale rispetto alle tre variabili T, V, n :

$$\Delta S_{\text{tot}} = - \frac{1}{2T} \sum_{\alpha=1,2} \left\{ \frac{C_v}{T} [\Delta T^{(\alpha)}]^2 + \frac{1}{V \chi_T} [\Delta V^{(\alpha)}]^2 + \frac{\partial \mu}{\partial n} [\Delta n^{(\alpha)}]^2 \right\} < 0 \quad (9.68)$$

Poiché le fluttuazioni $\Delta T^{(\alpha)}, \Delta V^{(\alpha)}, \Delta n^{(\alpha)}$ sono indipendenti, la disuguaglianza (9.68) implica le tre condizioni (9.51), (9.52), (9.53).

Capitolo 10

Processi termodinamici

In questo capitolo applicheremo il formalismo termodinamico introdotto nei capitoli precedenti ad alcuni processi relativamente semplici ma di notevole rilevanza pratica. Ci limiteremo a studiare sistemi chiusi semplici con un solo componente.

I primi due casi si riferiscono alla compressione di un sistema qualsiasi eseguita in condizioni isoterme (§ 10.1) o adiabatiche (§ 10.2) reversibili; si tratta delle due trasformazioni che compongono il ciclo di Carnot (§ 10.3). Negli altri due casi focalizzeremo l'attenzione sui gas, e considereremo gli effetti di un'espansione libera (§ 10.4) e di un'espansione di Joule-Thomson (§ 10.5).

10.1 Compressione isoterma reversibile

Consideriamo un sistema chiuso ad un componente, mantenuto a temperatura costante. Sottoponiamo il sistema ad una compressione reversibile, aumentando la pressione p esercitata dall'esterno (che in condizioni di reversibilità corrisponde alla pressione del sistema). Vogliamo studiare il bilancio energetico; in particolare vogliamo capire se il sistema, a seguito della compressione, assorbe o cede calore.

Partiamo dall'espressione del bilancio energetico

$$dU = \delta Q + \delta W = T dS - p dV. \quad (10.1)$$

Stiamo studiando l'effetto della pressione su un sistema mantenuto a temperatura costante. È conveniente quindi scegliere come coordinate indipendenti la pressione p e la temperatura T , per cui S e V sono funzioni di p e T .

Differenziando le funzioni $S(T, p)$ e $V(T, p)$ e tenendo conto che $dT = 0$ per ipotesi, la (10.1) si può riscrivere, facendo uso anche della relazione di Maxwell (7.45):

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (10.2)$$

Nota: È utile mettere ancora in luce il significato fisico della relazione di Maxwell (7.45):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (10.3)$$

Il segno dell'espansione termica è legato al rapporto tra variazione di entropia e variazione di pressione in condizioni isoterme. L'espansione termica di un sistema è positiva se la sua entropia si riduce in una compressione isoterma, è negativa se la sua entropia aumenta in una compressione isoterma.

Evidenziamo ora nell'espressione (10.2) le funzioni risposta χ_T (compressibilità isoterma) e β (coefficiente di espansione termica) introdotte rispettivamente ai § 9.2 e 9.3:

$$dU = -TV\beta dp + pV\chi_T dp. \quad (10.4)$$

L'analisi della (10.4) mette in evidenza immediatamente le conseguenze di un aumento isoterma di pressione ($dp > 0$) sul bilancio energetico di un sistema qualsiasi.

1. Il *lavoro* fatto sul sistema è sempre positivo, perchè $\chi_T > 0$:

$$dW = pV\chi_T dp > 0. \quad (10.5)$$

2. Il segno del *calore assorbito*

$$dQ = -TV\beta dp \quad (10.6)$$

dipende dal segno del coefficiente di espansione termica β :

- se $\beta > 0$, il sistema emette calore quando è compresso; infatti, secondo la (10.3), se $\beta > 0$ l'entropia diminuisce quando la pressione aumenta;
- se $\beta < 0$, il sistema assorbe calore quando è compresso; infatti, secondo la (10.3), se $\beta < 0$ l'entropia aumenta quando la pressione aumenta.

3. La variazione di *energia interna*

$$dU = (-T\beta + p\chi_T)V dp \quad (10.7)$$

può essere positiva o negativa:

- se $\beta < 0$, $dU > 0$ sempre;
- se $\beta > 0$, il segno di dU non è a priori determinato.

Esempio 1: Gas ideale

Sostituendo nella (10.4) i valori $\beta = 1/T$ e $\chi_T = 1/p$ dati rispettivamente dalle (9.23) e (9.18), si ottiene $dU = 0$. Lavoro fatto sul sistema e calore assorbito sono uguali e contrari. Ciò non deve stupire, visto che l'energia interna del gas ideale non varia se non varia la temperatura. Secondo la (10.5), per l'isoterma reversibile del gas ideale $dW = V dp$. È facile verificare, anche a partire dalla relazione $pV = \text{costante}$, che $dW = -p dV = V dp$.

Esempio 2: Acqua liquida

A pressione atmosferica, l'acqua liquida ha espansione termica negativa ($\beta < 0$) tra 0°C e 4°C , espansione termica positiva ($\beta > 0$) al di sopra di 4°C . Alla temperatura di 4°C l'espansione termica è nulla ($\beta = 0$). Consideriamo, per fissare le idee, le tre temperature 0, 4 e 10°C . A tutte le temperature, a seguito di una compressione positiva $dp > 0$ il secondo termine della (10.4), corrispondente al lavoro subito, è positivo.

- A $T = 0^\circ\text{C}$, poiché $\beta < 0$, la compressione comporta assorbimento di calore, per cui globalmente $dU > 0$.

Tabella 10.1: Coefficienti di espansione termica e compressibilità isoterme dell'acqua liquida e del cristallo NaCl per alcune temperature scelte. L'ultima colonna dà il valore di $-\beta T + \chi_T p$, calcolato alla pressione atmosferica $p = 1 \text{ bar}$, da inserire nella (10.7).

	T	β (10^{-6} K^{-1})	χ_T (10^{-6} bar^{-1})	$-\beta T + \chi_T p$
H ₂ O liquida	0°C	-67.	51.5	$+1.8 \times 10^{-2}$
	10°C	+89.	48.8	-2.5×10^{-2}
NaCl	10 K	0.17	3.94	$+2.2 \times 10^{-6}$
	100 K	75.8	4.05	-7.5×10^{-3}

- A $T = 4^\circ\text{C}$, poiché $\beta = 0$, non c'è scambio di calore, per cui $dU = dW > 0$.
- A $T = 10^\circ\text{C}$, poiché $\beta > 0$, la compressione comporta cessione di calore; per determinare il segno di dU si deve valutare il fattore $(-T\beta + p\chi_T)$ nella (10.7); tenendo conto dei valori tabulati di β e χ_T per l'acqua a $T = 10^\circ\text{C}$ (Tabella 10.1) si può vedere che l'energia interna globalmente diminuisce, $dU < 0$.

Esempio 3: NaCl cristallino

Il coefficiente di espansione termica β è positivo sempre, ma varia con la temperatura molto più della compressibilità isoterma χ_T (Tabella 10.1). Consideriamo ancora l'effetto di una compressione reversibile isoterma, $dp > 0$. A basse temperature (ad esempio 10 K) il termine meccanico, sempre positivo, prevale, e l'energia U aumenta quando aumenta la pressione. Ad alte temperature (ad esempio 100 K) prevale il termine entropico, e $dU < 0$ quando $dp > 0$.

10.2 Compressione adiabatica reversibile

In una compressione adiabatica reversibile non c'è scambio di calore tra il sistema e il suo ambiente, $dQ = 0$. Il bilancio energetico è semplice: la variazione di energia interna è interamente dovuta al lavoro, $dU = dW$. È comunque interessante vedere come varia la temperatura al variare della pressione. Allo scopo, partiamo ancora dalla funzione $S(T, p)$, ed esprimiamo la condizione di adiabaticità reversibile:

$$dQ = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = 0. \quad (10.8)$$

Dall'ultimo membro della (10.8) è facile ricavare la relazione che lega la temperatura alla pressione per una trasformazione adiabatica reversibile:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = - \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{T v \beta}{c_p}. \quad (10.9)$$

Nel penultimo passaggio si è fatto ancora uso della relazione di Maxwell (7.45); nell'ultimo passaggio si sono introdotti il volume molare e il calore specifico molare.

La (10.9) mostra che il segno della variazione di temperatura indotta dalla variazione adiabatica reversibile di pressione dipende dal segno del coefficiente di espansione termica β .

- Se $\beta > 0$, la compressione induce riscaldamento, l'espansione induce raffreddamento.
- Se $\beta < 0$, la compressione induce raffreddamento, l'espansione induce riscaldamento.

Esempio 1: Gas ideale

Il coefficiente di espansione termica del gas ideale da inserire nella (10.9) è $\beta = 1/T$: la compressione adiabatica induce sempre un aumento di temperatura. La variazione di temperatura è però differente a seconda del numero di atomi per molecola.

Per i gas mono-atomici

$$c_p = \frac{5}{2}R \quad \text{per cui} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{2v}{5R}. \quad (10.10)$$

Per i gas bi-atomici

$$c_p = \frac{7}{2}R \quad \text{per cui} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{2v}{7R}. \quad (10.11)$$

Per una data variazione di pressione dp , la variazione di temperatura è maggiore per i gas mono-atomici che per i gas bi-atomici.

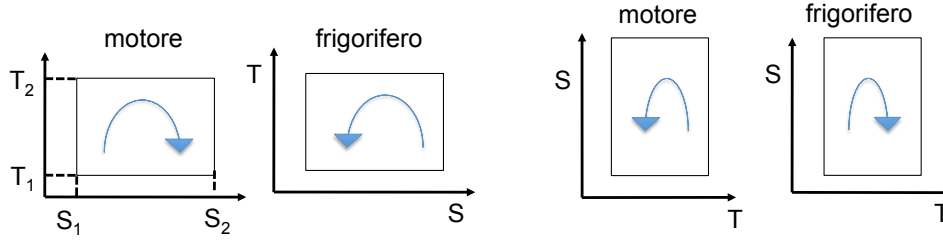


Figura 10.1: Cicli di Carnot motore e frigorifero nel piano (S, T) (a sinistra) e nel piano (T, S) (a destra).

Consideriamo ora le variazioni di energia interna. Per una trasformazione adiabatica reversibile del gas ideale, $pV^\gamma = \text{costante}$, dove $\gamma = c_p/c_v$. La variazione di energia interna è

$$dU = dW = -p dV = \frac{1}{\gamma} V dp. \quad (10.12)$$

Poiché $\gamma = 1.66$ per i gas mono-atomici e $\gamma = 1.4$ per i gas bi-atomici, la (10.12) mostra che, per una data variazione di pressione dp , la variazione di energia interna è minore per i gas mono-atomici che per i gas bi-atomici.

Allo stesso risultato si arriva utilizzando la (10.9):

$$dU = C_v dT = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S dp = C_v \frac{TV\beta}{C_p}. \quad (10.13)$$

Esempio 2: Acqua liquida

Come abbiamo visto, $\beta < 0$ al di sotto di 4°C e $\beta > 0$ al di sopra di 4°C . Pertanto:

- per $T < 4^\circ\text{C}$, la compressione induce raffreddamento, l'espansione induce riscaldamento,
- per $T > 4^\circ\text{C}$, la compressione induce riscaldamento, l'espansione induce raffreddamento.

Esempio 3: NaCl cristallino

Il coefficiente di espansione termica β è positivo sempre, pertanto la compressione adiabatica reversibile induce sempre un aumento di temperatura.

10.3 Ciclo di Carnot

Un ciclo di Carnot (§ 4.3) è costituito da due trasformazioni adiabatiche reversibili e due trasformazioni isoterme reversibili. In una trasformazione ciclica l'energia interna non varia, $\Delta U = 0$; pertanto per un ciclo completo $Q = -W$.

Nel piano (S, T) il ciclo di Carnot è sempre rappresentato da un rettangolo, indipendentemente dal tipo di sostanza che costituisce il sistema. L'area del rettangolo rappresenta il calore netto scambiato dal ciclo con i due serbatoi.

10.3.1 Ciclo di Carnot nel piano (S, T)

In genere per il piano (S, T) si sceglie la coordinata estensiva S come ascissa e la coordinata intensiva T come ordinata (Fig 10.1, a sinistra). In tal caso

- il ciclo motore è percorso in verso orario:

$$Q = T_2(S_2 - S_1) + T_1(S_1 - S_2) = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) > 0; \quad (10.14)$$

- il ciclo frigorifero è percorso in verso anti-orario

$$Q = T_2(S_1 - S_2) + T_1(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1)(S_1 - S_2) < 0. \quad (10.15)$$

Se si sceglie la temperatura T come ascissa e l'entropia S come ordinata, i versi di rotazione si invertono, il ciclo motore è percorso in verso anti-orario e il ciclo frigorifero è percorso in verso orario (Fig 10.1, a destra).

10.3.2 Ciclo di Carnot nel piano (V, p)

La forma del ciclo di Carnot nel piano (V, p) dipende dal tipo di sostanza. L'area racchiusa dal ciclo rappresenta comunque sempre il lavoro netto scambiato dal ciclo con l'ambiente.

Come abbiamo visto nelle § 10.1 e 10.2:

- per le isoterme reversibili

$$dW = pV\chi_T dp, \quad dQ = -TV\beta dp, \quad (10.16)$$

- per le adiabatiche reversibili

$$dT = \frac{TV\beta}{C_p} dp. \quad (10.17)$$

Sia dQ che dT dipendono dal segno del coefficiente di espansione termica β . Consideriamo due esempi, di due sistemi rispettivamente con β positivo e negativo. Per entrambi consideriamo un ciclo motore nel piano (S, T) e il suo corrispondente nel piano (V, p) . Per fissare le idee, iniziamo a percorrere il ciclo dal punto (S_1, T_2) del grafico di Fig. 10.1 a sinistra.

Esempio 1: Gas ideale, $\beta > 0$

Poiché $\beta > 0$, il segno di dQ è opposto al segno di dp .

- 1-2 Isoterma reversibile ad alta T : $(S_1, T_2) \rightarrow (S_2, T_2)$

$dQ = T dS > 0 \Rightarrow dp < 0, dW < 0$; il motore assorbe calore e fa lavoro

- 2-3 Adiabatica reversibile ad alta S

$dQ = 0, dT < 0 \Rightarrow dp < 0, dW < 0$; il motore fa lavoro

- 3-4 Isoterma reversibile a bassa T

$dQ = T dS < 0 \Rightarrow dp > 0, dW > 0$; il motore cede calore e subisce lavoro

- 4-1 Adiabatica reversibile a bassa S

$dQ = 0, dT > 0 \Rightarrow dp > 0, dW > 0$; il motore subisce lavoro

Il ciclo motore è percorso in verso orario nel piano (V, p) come nel piano (S, T) . Nel piano (V, p) l'isoterma ad alta temperatura si trova più in alto di quella a bassa temperatura.

Esempio 2: Acqua liquida tra 0 e 4 °C, $\beta < 0$

Poiché $\beta < 0$, il segno di dQ è uguale al segno di dp .

- 1-2 Isoterma reversibile ad alta T

$dQ = T dS > 0 \Rightarrow dp > 0, dW > 0$; il motore assorbe calore ad alta T e subisce lavoro

- 2-3 Adiabatica reversibile ad alta S

$dQ = 0, dT < 0 \Rightarrow dp > 0, dW > 0$; il motore subisce lavoro

- 3-4 Isoterma reversibile a bassa T

$dQ = T dS < 0 \Rightarrow dp > 0, dW < 0$; il motore cede calore a bassa T e fa lavoro

- 4-1 Adiabatica reversibile a bassa S

$dQ = 0, dT > 0 \Rightarrow dp < 0, dW < 0$; il motore fa lavoro

Il ciclo motore è ancora percorso in verso orario nel piano (V, p) come nel piano (S, T) . Il lavoro netto è ancora in uscita dal motore. Nel piano (V, p) l'isoterma ad alta temperatura si trova però più in basso di quella a bassa temperatura.

10.4 Effetto Joule: espansione libera adiabatica di un gas

Per espansione libera di un gas si intende l'espansione contro il vuoto, ossia con pressione esterna nulla. L'espansione libera adiabatica di un gas, ideale o reale, è un processo irreversibile. È possibile descrivere in termini di coordinate termodinamiche gli stati di equilibrio iniziale e finale, ma non gli stati intermedi del processo, che sono stati di non-equilibrio. È conveniente descrivere gli stati iniziale e finale mediante i valori di temperatura e volume, rispettivamente (T_i, V_i) e (T_f, V_f) . Anche l'energia interna U può essere definita solo negli stati iniziale e finale. Poiché l'espansione è libera e adiabatica, $W = 0$ e $Q = 0$. Pertanto $\Delta U = U_f - U_i = Q + W = 0$: l'energia interna non subisce variazioni.

Siamo interessati a vedere se l'espansione libera adiabatica di un gas produce una variazione di temperatura, ed eventualmente come la variazione di temperatura dipende dall'entità dell'espansione.

Il problema fu studiato sperimentalmente da Joule nella prima metà dell'800, fissando uno stato iniziale (T_i, V_i) e misurando la temperatura finale T_f in funzione del volume dello stato finale V_f . Le coppie di valori (T_f, V_f) si possono rappresentare nel piano (T, V) . L'andamento dei punti discreti (T_f, V_f) (Fig. 10.2, a sinistra) può essere approssimato con una linea continua $T(V)$, che rappresenta un percorso reversibile. Dalla funzione $T(V)$ così ottenuta si può ricavare il *coefficiente di Joule*

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_U, \quad (10.18)$$

dove v è il volume molare.

Possiamo ora trovare la dipendenza del coefficiente di Joule η dalle funzioni risposta mediante la seguente procedura. Partiamo dall'espressione della variazione reversibile di energia in funzione delle variazioni di temperatura e volume:

$$dU = T dS - p dV = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV. \quad (10.19)$$

Usando la relazione di Maxwell (7.44) e l'identità (7.51), sostituiamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (10.20)$$

e quindi, ricordando le definizioni delle funzioni risposta, otteniamo

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV = C_v dT + \left[T \frac{\beta}{\chi T} - p \right] dV. \quad (10.21)$$

Torniamo ora a considerare la linea continua che unisce i punti sperimentali (T_f, V_f) dell'espansione libera (Fig. 10.2, a sinistra). Imponendo $dU = 0$ nella (10.21) e considerando le grandezze molari si ottiene il coefficiente di Joule η in due espressioni equivalenti:

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_U = - \frac{1}{c_v} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \quad (10.22)$$

$$= - \frac{1}{c_v} \left[T \frac{\beta}{\chi T} - p \right]. \quad (10.23)$$

Esempio 1: Gas ideale. È facile verificare, facendo uso della (10.22) o della (10.23) e ricordando l'equazione di stato $pV = nRT$, che per il gas ideale il coefficiente di Joule è nullo, $\eta = 0$. Nell'espansione libera adiabatica del gas ideale non c'è variazione di temperatura.

Esempio 2: Gas reale di Van der Waals. I gas reali sono descritti con buona approssimazione dall'equazione di stato di Van der Waals (§24.5); per una mole l'equazione è

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad (10.24)$$

dove a e b sono due costanti i cui valori dipendono dal tipo di gas:

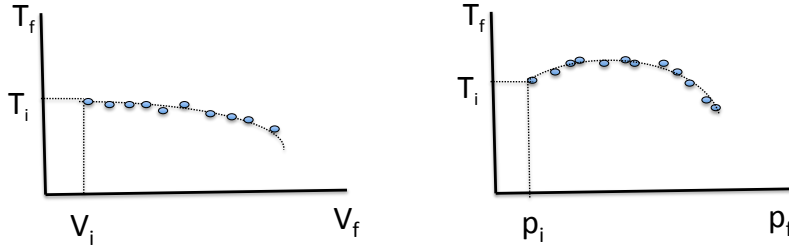


Figura 10.2: A sinistra: espansione libera adiabatica di un gas reale, grafico a punti di T_f in funzione di V_f ; la linea tratteggiata che approssima i punti ha pendenza negativa. A destra: espansione Joule-Thomson di un gas reale, grafico a punti di T_f in funzione di P_f ; la curva tratteggiata che approssima i punti ha la concavità rivolta verso il basso, e può presentare un punto di massimo, corrispondente alla temperatura di inversione T_{inv} .

- il parametro $b > 0$, detto covolume, tiene conto del volume finito delle molecole (nel gas ideale le molecole sono invece puntiformi), per cui il volume realmente a disposizione del gas reale è minore del volume V del recipiente;
- il parametro $a > 0$ tiene conto delle forze di interazione tra le molecole, mediamente attrattive, che riducono la pressione p misurata sulle pareti del recipiente rispetto a quella all'interno del gas.

Dalla (10.24) si ricavano la pressione p e la sua derivata prima

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{v-b} \quad (10.25)$$

che inserite nella (10.22) danno

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_U = -\frac{1}{c_v} \frac{a}{v^2} < 0. \quad (10.26)$$

L'espansione libera adiabatica di un gas di Van der Waals provoca sempre un raffreddamento. Si ha quindi $\Delta U = 0$, $\Delta T < 0$, $\Delta S > 0$.

Integrando la (10.26) si ottiene la variazione di temperatura in funzione della variazione del volume molare:

$$T_f - T_i = -\frac{a}{c_v} \left(\frac{1}{v_i} - \frac{1}{v_f} \right). \quad (10.27)$$

Esempio 3: Consideriamo il caso concreto di una mole di azoto N_2 , inizialmente alla temperatura $T_i = 300$ K e alla pressione atmosferica $p_i = 10^5$ Pa = 1 bar. Dalle opportune tabelle si ricavano i valori dei parametri di Van der Waals: $a = 0.14$ Pa m⁶ mol⁻², $b = 3.4 \times 10^{-5}$ m³ mol⁻¹. Il valore di b è trascurabile rispetto al volume molare del gas ideale; a $T_i = 300$ K, il volume iniziale è $v_i = 25 \times 10^{-3}$ m³ mol⁻¹.

Supponiamo che l'espansione libera raddoppi il volume molare al valore $v_f = 2v_i$. Dalla (10.27) si vede che la variazione di temperatura è $\Delta T = -0.13$ K.

Esempio 4: Per confronto, consideriamo ancora l'espansione dell'esempio precedente (1 mole di azoto N_2 che raddoppia il volume, $v_f = 2v_i$), facendola avvenire però in modo adiabatico *reversibile*, ossia contro una pressione esterna finita che equilibra progressivamente la pressione interna. Nell'approssimazione del gas ideale, la riduzione di temperatura è ora $\Delta T = -72$ K.

Come si può vedere confrontando gli ultimi due esempi, l'espansione libera non è un modo efficiente per ridurre la temperatura di un gas rispetto all'espansione reversibile.



Figura 10.3: Rappresentazione schematica dell'effetto Joule-Thomson. A sinistra lo stato di equilibrio iniziale, con tutto il gas a sinistra del setto poroso. A destra lo stato di equilibrio finale, con tutto il gas a destra del setto poroso. Gli stati intermedi non sono stati di equilibrio; la trasformazione non è reversibile.

10.5 Effetto Joule-Thomson

Come abbiamo visto negli ultimi esempi, il raffreddamento prodotto dall'espansione libera adiabatica di un gas reale è troppo debole per avere applicazioni pratiche; molto più efficace è l'espansione adiabatica reversibile. Riduzioni di temperatura significative si possono ottenere anche forzando il gas a passare attraverso un foro sottile o una parete di materiale poroso (effetto Joule-Thomson).

Descrizione del processo

Un gas, contenuto in un recipiente adiabatico, viene forzato a passare attraverso un setto poroso (o un foro sottile), mantenendo due pressioni costanti p_i e p_f ai due lati del setto poroso con $p_i > p_f$ (Fig. 10.3).

Gli stati iniziale (T_i, p_i) e finale (T_f, p_f) sono stati di equilibrio: tutto il gas si trova da un lato oppure dall'altro del setto poroso; nei due stati iniziale e finale i volumi sono diversi, V_i e V_f . Il processo è irreversibile: non è possibile infatti ripristinare lo stato iniziale senza modificare il valore delle due pressioni. Pertanto gli stati intermedi non sono stati di equilibrio e non possono venire descritti in termini di coordinate termodinamiche.

Il processo è adiabatico, per cui non c'è scambio di calore con l'esterno, $Q = 0$. Sul gas viene però svolto del lavoro, e $\Delta U = W$. Poiché l'energia è funzione di stato, possiamo calcolare la variazione ΔU considerando un qualsiasi processo reversibile che colleghi lo stato iniziale allo stato finale:

$$\Delta U = U_f - U_i = W = - \int_{V_i}^0 p_i dV - \int_0^{V_f} p_f dV = p_i V_i - p_f V_f. \quad (10.28)$$

Dalla (10.28) si ricava immediatamente

$$U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f, \quad \text{cioè} \quad \boxed{H_i = H_f}. \quad (10.29)$$

Nell'espansione di Joule-Thomson l'entalpia H_f dello stato di equilibrio finale è uguale all'entalpia H_i dello stato di equilibrio iniziale. Non è possibile attribuire un valore all'entalpia negli stati intermedi di non equilibrio (quindi non si può dire che "l'entalpia si conserva" durante il processo).

Il coefficiente di Joule-Thomson

Siamo interessati a vedere se il processo sopra descritto produce una variazione di temperatura, ed eventualmente come la variazione di temperatura dipende dall'entità dell'espansione. Questo problema fu studiato sperimentalmente da Joule, in collaborazione con Thomson (lord Kelvin) a metà dell'800.

L'esperimento consiste nel fissare uno stato iniziale (p_i, T_i) e misurare la temperatura T_f per vari valori della pressione finale p_f . Il risultato dell'esperimento può venire rappresentato in un grafico con la pressione p in ascissa e la temperatura T in ordinata. Il grafico è costituito da una serie di punti, corrispondenti alla coppia iniziale (p_i, T_i) e a tutte le coppie (p_f, T_f) misurate per gli stati di

equilibrio finale (Fig. 10.2, a destra). Tutti i punti sono caratterizzati dallo stesso valore di entalpia $H = U_i + p_i V_i$. Interpolando i punti sperimentali si può determinare una curva iso-entalpica $T(p)$ (una delle curve sottili nella Fig. 10.4).

Dal grafico $T(p)$ ad entalpia costante si può ricavare il *coefficiente di Joule-Thomson*

$$\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad (10.30)$$

In genere le curve iso-entalpiche hanno la concavità rivolta verso il basso. Il valore massimo della curva corrisponde ad una temperatura detta temperatura di inversione T_{inv} :

- nella regione a basse pressioni in cui $\mu_j > 0$ l'espansione provoca raffreddamento,
- nella regione ad alte pressioni in cui $\mu_j < 0$ l'espansione provoca riscaldamento.

Se si variano le condizioni iniziali (T_i, p_i) si possono ottenere diverse sequenze di punti (T, p) che stanno su diverse curve iso-entalpiche. Per ogni curva iso-entalpica si può determinare la temperatura di inversione T_{inv} . In Fig. 10.4 è riportato l'esempio dell'idrogeno.

Per ogni valore di entalpia H , un'espansione di Joule-Thomson che avviene nella regione con $\mu_j > 0$ dà origine ad una riduzione di temperatura, e può essere utilizzata per raffreddare il gas.

La temperatura di inversione che corrisponde alla pressione $p = 0$ nel grafico (p, T) è detta temperatura massima di inversione $T_{\text{max,inv}}$. Per temperature superiori alla temperatura massima di inversione il coefficiente di Joule-Thomson è sempre negativo, $\mu_j < 0$, e l'espansione dà sempre origine ad un aumento di temperatura.

L'effetto JouleThomson può pertanto venire utilizzato per raffreddare un gas solo al di sotto della temperatura massima di inversione. Tale temperatura è diversa per gas diversi; ad esempio:

- per l'azoto $T_{\text{max,inv}} = 621 \text{ K}$; il raffreddamento dell'azoto può avvenire per effetto Joule-Thomson dalla temperatura ambiente fino alla liquefazione (78 K);
- per l'idrogeno $T_{\text{max,inv}} = 202 \text{ K}$; per raffreddare l'idrogeno mediante effetto Joule-Thomson fino alla liquefazione (20.28 K) è necessario preventivamente raffreddarlo al di sotto di 202 K con altri mezzi (ad esempio utilizzando azoto liquido oppure, più economicamente, per mezzo di un'espansione adiabatica reversibile);
- per l'elio $T_{\text{max,inv}} \simeq 40 \text{ K}$; anche per raffreddare l'elio mediante effetto Joule-Thomson è quindi necessario raffreddarlo preventivamente con altri mezzi, tipicamente per mezzo di un'espansione adiabatica reversibile.

Coefficiente di Joule-Thomson e funzioni risposta

Vogliamo ora esprimere il coefficiente di Joule-Thomson μ_j in funzione delle funzioni risposta. Allo scopo, consideriamo un processo reversibile ad entalpia costante nel piano (p, T) . Il differenziale dell'entalpia molare è

$$dh = T ds + v dp, \quad (10.31)$$

dove s è l'entropia molare e v è il volume molare. Esprimendo anche l'entropia molare in funzione di (T, p) , si ottiene

$$\begin{aligned} dh &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp + v dp \\ &= c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \\ &= c_p dT - (Tv\beta - v) dp. \end{aligned} \quad (10.32)$$

Imponendo $dh = 0$ si trova infine

$$\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{v}{c_p} (\beta T - 1). \quad (10.33)$$

Pertanto:

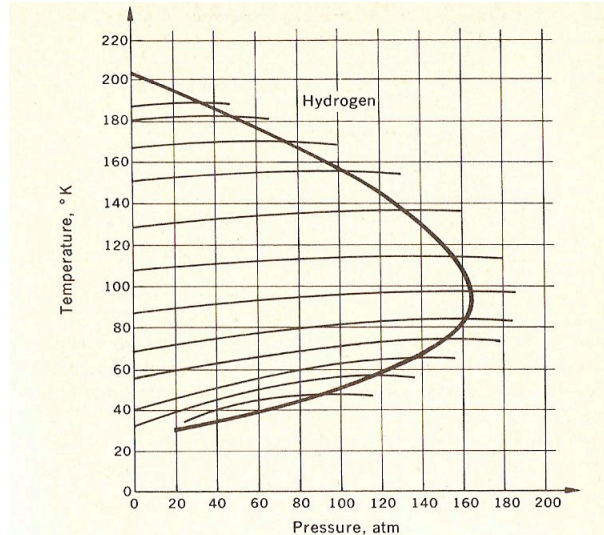


Figura 10.4: Curve iso-entalpiche per l'idrogeno (linee sottili). La linea spessa unisce i punti di massimo di tutte le curve iso-entalpiche. L'intersezione della linea spessa con l'asse delle ordinate ($p = 0, T = 202 \text{ K}$) individua la temperatura massima di inversione.

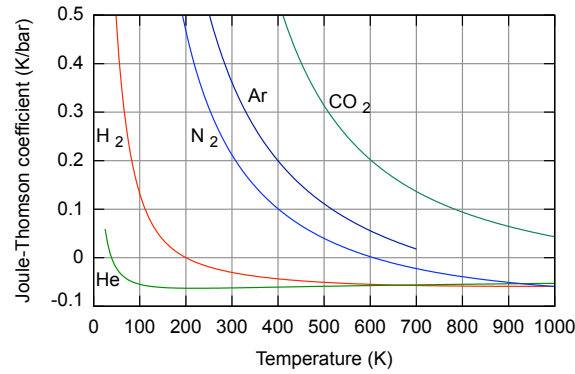


Figura 10.5: Coefficienti di Joule-Thomson a pressione atmosferica, misurati in K bar^{-1} , per vari gas in funzione della temperatura.

se $\beta > 1/T$, $\mu_j > 0$ e il processo provoca raffreddamento;
 se $\beta < 1/T$, $\mu_j < 0$ e il processo provoca riscaldamento.

Esempio: Per i gas ideali $\beta = 1/T$, pertanto $\mu_j = 0$. A seguito del processo di Joule-Thomson in un gas ideale $T_f = T_i$; dall'equazione di stato si ricava che $p_f V_f = p_i V_i$. Pertanto, poiché $H_f = H_i$, si ha anche che $U_f = U_i$ e quindi $W = 0$.

I coefficienti di Joule-Thomson di vari gas a pressione atmosferica sono confrontati in Fig. 10.5.

Capitolo 11

Equilibrio chimico

Questo capitolo è dedicato alla presentazione di alcuni argomenti relativi all'equilibrio chimico, cioè all'equilibrio rispetto ai fenomeni di trasporto di materia e alle reazioni chimiche. La trattazione è introduttiva, senza alcuna pretesa di completezza.

Verrà in particolare approfondito il significato dei potenziali chimici, le grandezze intensive introdotte nelle (6.5) e (6.6) e il cui ruolo è stato finora solo fuggevolmente analizzato (ad esempio al termine del § 6.2).

Nel § 11.1 viene calcolata l'espressione analitica del potenziale chimico di un sistema particolarmente semplice, il gas ideale.

Il § 11.2 è dedicato alle miscele di gas ideali: viene dapprima espressa l'entropia totale della miscela in funzione delle entropie dei componenti (teorema di Gibbs); quindi si affronta il problema del mescolamento irreversibile di gas ideali, mettendo in luce il ruolo del potenziale chimico.

Nel § 11.3 viene trattato velocemente il problema dello scambio di materia nei sistemi aperti.

Infine nel § 11.4 si introducono alcuni concetti basilari per la descrizione dell'equilibrio delle reazioni chimiche, quali il grado di avanzamento e l'affinità. Tali concetti torneranno particolarmente utili nei capitoli dedicati alla termodinamica dei processi irreversibili (Parte VI).

11.1 Potenziale chimico del gas ideale

11.1.1 Potenziale chimico e funzione di Gibbs molare

Come abbiamo visto al § 7.2, equazione (7.30), il potenziale chimico μ di una sostanza pura corrisponde alla sua funzione di Gibbs molare g :

$$\mu = g = u + pv - Ts = h - Ts. \quad (11.1)$$

Nella (11.1) sono messe in luce anche le relazioni che collegano la funzione di Gibbs molare g con l'energia interna molare u e con l'entalpia molare h .

La (11.1) ha validità generale. La dipendenza esplicita di g dalle variabili T e p dipende dal tipo di sostanza. Dal differenziale dG della (8.46) possiamo ricavare l'espressione molare per una sostanza pura in un sistema chiuso $dn = 0$:

$$d\mu = dg = -s dT + v dp. \quad (11.2)$$

Dalla (11.2) possiamo ricavare una prima informazione generale. Ovviamente il volume molare v è una grandezza positiva; secondo l'interpretazione statistica, che affronteremo nella parte III, anche l'entropia molare s è non negativa. Pertanto il potenziale chimico $\mu = g$ cresce quando la temperatura diminuisce e quando la pressione cresce.

Nel seguito di questo § 11.1 deriveremo alcune espressioni generali valide per qualsiasi sostanza, ma focalizzeremo l'attenzione sul caso più semplice, quello del gas ideale. Le coordinate indipendenti naturali per la funzione di Gibbs sono temperatura T e pressione p . Partiremo pertanto dall'espressione di u , h ed s in funzione di T e p per il gas ideale, per poi calcolare $g = h - Ts$.

11.1.2 Grandezze termodinamiche dei gas ideali

Partiamo dall'espressione dei differenziali delle funzioni termodinamiche di una sostanza pura, per specializzarli al caso del gas ideale e calcolare poi i valori finiti.

Energia interna

Utilizzando e generalizzando la procedura introdotta al § 10.1, esprimiamo il differenziale dell'energia interna molare in funzione di temperatura e pressione per una *sostanza qualsiasi*

$$\begin{aligned}
 du &= T ds - p dv \\
 &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \\
 &= c_p dT - T v \beta dp - p v \beta dT + p v \chi_T dp \\
 &= [c_p - p v \beta] dT + [p \chi_T - T \beta] v dp,
 \end{aligned} \tag{11.3}$$

dove β e χ_T sono rispettivamente il coefficiente di espansione termica e la compressibilità isoterma.

Per il *gas ideale*, come abbiamo visto al Capitolo 9, dall'equazione di stato termica $p v = R T$ si ricava che $\beta = 1/T$ e $\chi_T = 1/p$. Inseriamo questi valori nella (11.3) e troviamo che per il gas ideale

$$du = c_p dT - R dT = c_v dT. \tag{11.4}$$

La (11.4) mostra che la variazione di energia interna del gas ideale dipende solo dalla temperatura. Per valutare la variazione finita di energia interna (molare) tra uno stato di riferimento (T_r, p_r) ed uno stato generico (T, p) è sufficiente integrare rispetto alla temperatura:

$$u = u_r + \int_{T_r}^T c_v dT. \tag{11.5}$$

Esempio: Per un gas ideale monoatomico $c_v = 3R/2$, indipendente da T . Pertanto $u = u_r + (3/2)R(T - T_r)$.

Entalpia

Nel caso dell'entalpia molare, facendo uso della stessa procedura utilizzata per la (11.3), si vede che il differenziale per una *sostanza qualsiasi* è

$$\begin{aligned}
 dh &= T ds + v dp \\
 &= c_p dT - T v \beta dp + v dp \\
 &= c_p dT + [1 - T \beta] v dp.
 \end{aligned} \tag{11.6}$$

Per il *gas ideale*, per cui $\beta = 1/T$, si ha

$$dh = c_p dT. \tag{11.7}$$

L'entalpia molare h di un gas ideale in uno stato generico (T, p) può essere calcolata a partire dall'entalpia molare h_r dello stato di riferimento (T_r, p_r) integrando solo sulla temperatura:

$$h = h_r + \int_{T_r}^T c_p dT. \tag{11.8}$$

Esempio: Per un gas ideale monoatomico $c_p = 5R/2$, indipendente da T . Pertanto $h = h_r + (5/2)R(T - T_r)$.

Entropia

Partiamo dall'espressione generale che dà $T ds$ in funzione di temperatura e pressione. Per una *sostanza qualsiasi*, facendo uso della relazione di Maxwell (7.45), si ha

$$T ds = c_p dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = c_p dT - T v \beta dp. \quad (11.9)$$

Per il *gas ideale*, per cui $\beta = 1/T$, la (11.9) diviene

$$T ds = c_p dT - v dp. \quad (11.10)$$

L'entropia molare s di un gas ideale in uno stato generico può essere calcolata a partire dall'entropia molare s_r di uno stato di riferimento r arbitrario mediante integrazione della (11.10):

$$s = s_r + \int_{T_r}^T c_p \frac{dT}{T} - \int_{p_r}^p \frac{v}{T} dp = s_r + \int_{T_r}^T c_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_r}, \quad (11.11)$$

dove T_r e p_r sono la temperatura e la pressione dello stato di riferimento.

Introducendo la nuova costante di riferimento $s_0 = s_r + R \ln p_r$, la (11.11) diviene

$$s = s_0 + \int_{T_r}^T c_p \frac{dT}{T} - R \ln p = R [\sigma(T) - \ln p]. \quad (11.12)$$

dove $\sigma(T)$ è una funzione (crescente) della sola temperatura T .

Esempio: Per un gas ideale monoatomico $c_p = 5R/2$, indipendente da T . Pertanto $R\sigma(T) = s_r + R \ln p_r + (5/2)R \ln(T/T_r)$.

Nota: Si faccia attenzione all'omogeneità delle unità di misura nel passare da $\ln(p/p_r)$ a $\ln p - \ln p_r$. L'argomento della funzione logaritmo deve essere un numero puro. Nell'espressione $\ln p$, p non è la grandezza fisica "pressione", bensì il suo valore numerico rispetto ad una prefissata unità di misura. Sia p che p_r dovranno pertanto essere misurate nella stessa unità di misura, ad esempio il bar.

Funzione di Gibbs, potenziale chimico

Note entalpia molare h ed entropia molare s , possiamo calcolare la funzione di Gibbs di un gas ideale

$$g = h - Ts = h_r + \int_{T_r}^T c_p dT - RT [\sigma(T) - \ln p] = RT [\phi(T) + \ln p], \quad (11.13)$$

dove nell'ultimo passaggio si è introdotta la funzione $\phi(T)$ che dipende dalla sola temperatura.

Pertanto il potenziale chimico di un gas ideale $\mu = g$ può essere scritto come

$$\boxed{\mu = \mu_0(T) + RT \ln p} \quad \text{con} \quad \mu_0(T) = RT \phi(T). \quad (11.14)$$

La (11.14) mette in luce esplicitamente la dipendenza del potenziale chimico del gas ideale dalla pressione: a temperatura costante, il potenziale chimico cresce con il logaritmo della pressione.

Gas reali

Il comportamento dei *gas reali* è diverso da quello dei gas ideali, a causa delle forze di interazioni tra le molecole, attrattive a distanze relativamente grandi, repulsive a distanze molto piccole. Per i gas reali l'espressione del potenziale chimico è comunque simile a quella dei gas ideali (11.14): solo la pressione p è sostituita dalla fugacità f , grandezza comunque legata strettamente alla pressione: $\mu = \mu_0(T) + RT \ln f$.

11.2 Termodinamica delle miscele di gas ideali

Significato e ruolo del potenziale chimico possono essere chiariti dall'esempio relativamente semplice del mescolamento di gas ideali. Studiamo pertanto in termini generali le proprietà delle miscele di gas ideali, per poi vedere cosa succede quando due o più gas ideali vengono mescolati irreversibilmente.

11.2.1 Miscele di gas ideali, teorema di Gibbs

Consideriamo una miscela di N gas ideali racchiusa in un volume V alla pressione totale P , e sia n_k il numero di moli del componente k -mo.

Frazione molare

Si chiama frazione molare del componente k -mo il rapporto

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k}. \quad (11.15)$$

Dall'equazione di stato dei gas ideali si ricava la relazione tra la pressione totale P e le pressioni parziali p_k :

$$P = \frac{\sum_k n_k}{V} RT = \sum_k \left[\frac{n_k}{V} RT \right] = \sum_k p_k. \quad (11.16)$$

La pressione parziale p_k del gas k è la pressione che n_k moli del gas k eserciterebbero se da sole occupassero il volume V .

La (11.17) stabilisce che la pressione totale P è la somma delle pressioni parziali p_k .

Ciascuna delle pressioni parziali è pertanto legata alla pressione totale dalla relazione

$$p_k = \frac{n_k}{V} RT = \frac{n_k}{\sum_k n_k} P = x_k P. \quad (11.17)$$

Entropia della miscela

Vogliamo determinare la relazione che intercorre tra l'entropia S della miscela e le entropie S_k dei singoli gas ideali componenti. Per fissare le idee e semplificare i calcoli, consideriamo una miscela di soli due gas A_1 e A_2 contenuta nella metà sinistra di un recipiente di volume totale V e mantenuta alla temperatura T (Fig. 11.1, a sinistra).

La procedura che seguiremo consiste nel partire dallo stato iniziale in cui la miscela occupa la parte sinistra del volume (Fig. 11.1, a sinistra) per arrivare ad uno stato finale in cui i due gas occupano separatamente ciascuno una metà del volume disponibile (Fig. 11.1, a destra) mediante una trasformazione *isoterma reversibile*.

Allo scopo ci serviremo di due membrane semi-permeabili, in grado di consentire il passaggio selettivo di determinati gas e di bloccare il passaggio di altri. La realizzazione pratica delle membrane semi-permeabili non è banale, ma il loro uso concettuale è sempre possibile.

Utilizziamo un telaio scorrevole, che abbraccia metà del volume totale, ed è limitato a sinistra da una membrana permeabile solo al gas A_1 , a destra da una parete impermeabile a entrambi i gas. Una membrana fissa permeabile solo al gas A_2 è posta alla metà del recipiente.

Nello stato iniziale la miscela è mantenuta nella parte sinistra dalla parete impermeabile del telaio (Fig. 11.1, a sinistra). Facciamo ora scorrere senza attriti il telaio verso destra (Fig. 11.1, al centro); il telaio trascina con sé il gas A_2 e lascia al suo posto il gas A_1 , fino ad ottenere la completa separazione (Fig. 11.1, a destra). La trasformazione è isoterma reversibile; non ci sono differenze finite di pressione alle estremità del telaio: sulle due pareti di destra e sinistra agisce solo la pressione p_2 del gas A_2 nei due versi opposti.

Facciamo il bilancio energetico, utilizzando il Primo Principio:

$$\begin{aligned} \Delta U &= 0 && \text{(gas ideale a temperatura costante)} \\ W &= 0 && \text{(il telaio è sempre in equilibrio meccanico)} \\ Q &= \Delta U - W = 0 \end{aligned}$$

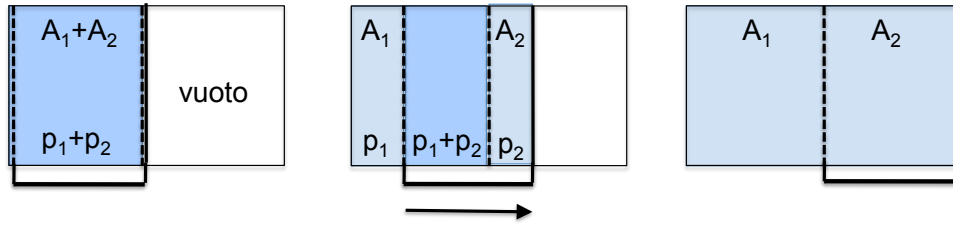


Figura 11.1: Separazione isoterma reversibile di due gas ideali A_1 e A_2 . Il recipiente è diviso in due parti uguali da una membrana permeabile solo al gas A_2 . Il telaietto mobile è costituito da una parete destra impermeabile e da una parete sinistra permeabile solo al gas A_1 .

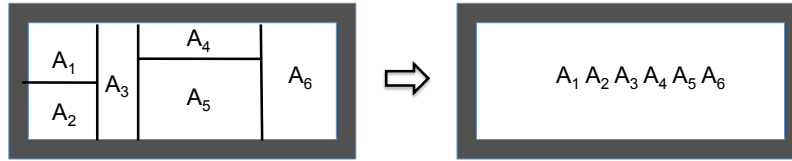


Figura 11.2: Mescolamento spontaneo di gas ideali contenuti in un recipiente adiabatico.

Poiché la trasformazione è reversibile, $Q = T \Delta S = 0$, quindi non c'è variazione di entropia. Pertanto l'entropia della miscela dei due gas ideali è uguale alla somma delle entropie dei due gas separati.

Questa conclusione può essere generalizzata nel *teorema di Gibbs*: l'entropia di una miscela di gas ideali è uguale alla somma delle entropie dei componenti,

$$\text{Gas ideale: } S_{\text{miscela}} = \sum_k S_k \quad (11.18)$$

Facendo scorrere a rovescio il telaietto è possibile realizzare il mescolamento reversibile dei due gas, ancora senza variazione di entropia.

Nota: Se i gas che compongono la miscela non sono ideali non è più vero che $\Delta U = 0$ per una trasformazione isoterma; l'energia potenziale d'interazione può essere differente per le diverse coppie $A_1 A_2$, $A_2 A_2$ e $A_1 A_2$. Pertanto non è detto che $\Delta S = 0$.

(?) Si discuta il caso in cui la separazione e il mescolamento dei due gas avvengono in modo adiabatico reversibile anziché in modo isoterma reversibile.

11.2.2 Mescolamento spontaneo di gas ideali

Come abbiamo visto sopra, la separazione reversibile o il mescolamento reversibile di due (o più) gas ideali non comporta variazione di entropia.

Vogliamo ora affrontare il caso del mescolamento spontaneo irreversibile di gas ideali. Allo scopo, consideriamo un recipiente a *pareti rigide e isolanti*, diviso in N recipienti contenenti N *gas ideali differenti* alle stesse condizioni di temperatura T e pressione P (Fig. 11.2, a sinistra). Quando vengono rimosse le pareti interne di separazione tra i recipienti, i gas si mescolano in modo irreversibile (Fig. 11.2, a destra).

Facciamo il bilancio energetico, utilizzando il Primo Principio:

$$\begin{aligned} W &= 0 && \text{(le pareti del recipiente sono rigide)} \\ Q &= 0 && \text{(le pareti del recipiente sono isolanti)} \\ \Delta U &= Q + W = 0 && \text{(per il Primo Principio)} \end{aligned}$$

Poiché il gas è ideale e $\Delta U = 0$, allora $\Delta T = 0$.

Inoltre per ipotesi tutti i gas avevano inizialmente la stessa pressione P . Poiché non sono variati né volume né temperatura, anche la pressione finale della miscela è la stessa P .

Variazione di entropia

Il processo di mescolamento di gas ideali descritto sopra avviene ad energia interna U e volume V costanti. Il criterio di evoluzione del processo irreversibile è dato dall'aumento della funzione entropia $S(U, V)$. Vogliamo calcolare esplicitamente tale aumento di entropia.

L'entropia iniziale è la somma delle entropie dei gas separati, ciascuno alla pressione P ; l'entropia molare del singolo gas è data dalla (11.12), perciò l'entropia iniziale totale è

$$S_i = R \sum_k n_k [\sigma_k(T) - \ln P] . \quad (11.19)$$

L'entropia finale della miscela dei gas ideali, ciascuno alla pressione parziale p_k , è la somma delle singole entropie parziali, vedi teorema di Gibbs (11.18), per cui

$$S_f = R \sum_k n_k [\sigma_k(T) - \ln p_k] . \quad (11.20)$$

Pertanto la variazione di entropia è

$$\Delta S = S_f - S_i = -R \sum_k n_k \ln \frac{p_k}{P} = -R \sum_k n_k \ln x_k > 0 . \quad (11.21)$$

Il valore ΔS della (11.21) è detto *entropia di mescolamento*.

Esempio: Consideriamo il mescolamento di due gas ideali, 1 mol del gas A , 1 mol del gas B . Facendo uso della (11.21) troviamo

$$\Delta S = -2R \ln(0.5) = 2R \ln 2 . \quad (11.22)$$

Dal punto di vista entropico, il mescolamento di due gas è quindi equivalente alla somma delle espansioni libere separate dei due gas.

Nota 1: È interessante confrontare il mescolamento reversibile di due gas ideali (inverso del processo di separazione della Fig. 11.1) e il mescolamento irreversibile dell'esempio precedente. Nel primo caso i due gas hanno la stessa densità prima e dopo il mescolamento, nel secondo caso le densità vengono ridotte dal mescolamento.

Nota 2: Le trattazioni quantitative fatte sopra per la miscela di gas e per il mescolamento irreversibile non sono valide per i *gas reali*, per i quali non è vero che $p_k = x_k P$ e che $S_{\text{miscela}} = \sum_k S_k$ (teorema di Gibbs). È comunque vero sempre che il mescolamento irreversibile produce un aumento di entropia, $\Delta S > 0$.

Caso limite: gas indistinguibili, paradosso di Gibbs.

Una situazione molto interessante si ha nel caso limite in cui le differenze tra i gas (ne consideriamo solo due per semplicità) si riducono fino a rendere i gas indistinguibili, cioè $A_1 = A_2$. In tal caso dobbiamo rivedere i concetti esposti in precedenza riguardo sia l'entropia della miscela che il processo di mescolamento.

1. *Entropia della miscela.* Non esiste una membrana semi-permeabile che consenta una separazione reversibile dei due gas indistinguibili. Pertanto in un processo simile a quello rappresentato in Fig. 11.1, se i due gas sono indistinguibili la pressione è uniforme in tutta la regione a sinistra della parete chiusa del telaietto. Se il processo viene fatto avvenire a lavoro nullo ($W = 0$), esso corrisponde ad un'espansione libera irreversibile, con $\Delta S > 0$. Viceversa, affinché il processo sia reversibile è necessario accompagnare il telaietto facendo lavoro $W \neq 0$ e quindi $T \Delta S \neq 0$. Non vale pertanto il teorema di Gibbs (11.18) .

2. *Mescolamento irreversibile.* Se i gas sono indistinguibili non ha senso parlare di mescolamento e quindi togliendo la parete di separazione non si verifica alcun aumento di entropia, $S_f = S_i$. La (11.21) non è applicabile in questo caso.

L'interpretazione statistica dell'entropia nell'ambito della fisica classica, che introdurremo nella parte III, non sembra in grado di spiegare il diverso comportamento dei gas distinguibili e indistinguibili. Questa differenza di comportamento, apparentemente anomala, va sotto il nome di *paradosso di Gibbs*. Vedremo nel Capitolo 16 che il paradosso di Gibbs è risolto nell'ambito della meccanica quantistica, che riserva un diverso trattamento alla statistica delle particelle distinguibili e indistinguibili.

Variazione della funzione di Gibbs

Il processo di mescolamento spontaneo di gas ideali descritto sopra avviene non solo ad energia interna U e volume V costanti, ma anche a temperatura T e pressione P costanti. Il criterio di evoluzione del processo irreversibile è pertanto dato anche dalla diminuzione della funzione di Gibbs $G(T, P)$.

Vogliamo calcolare esplicitamente la riduzione della funzione di Gibbs per il mescolamento di gas ideali. Partendo dall'espressione per la funzione di Gibbs molare (11.13) e tenendo conto che $G = \sum n_k g_k$, si ha:

$$\begin{aligned} \text{(i) Stato iniziale:} \quad G_i &= RT \sum_k n_k [\phi_k(T) + \ln P] \\ \text{(f) Stato finale:} \quad G_f &= RT \sum_k n_k [\phi_k(T) + \ln p_k] \end{aligned}$$

Pertanto

$$\Delta G = RT \sum_k n_k \ln x_k < 0. \quad (11.23)$$

Nota 1: La variazione di G nel processo di mescolamento dipende dalla temperatura ma non dalla pressione totale P .

Nota 2: Solo per un gas ideale le due condizioni (U, V costanti e T, P costanti) si possono realizzare contemporaneamente; per un gas reale le due condizioni sono inconciliabili.

Per il mescolamento irreversibile di due o più *gas reali* vanno considerati separatamente i due casi:

- a) se sono costanti U e V il processo avviene con aumento dell'entropia, $\Delta S > 0$;
- b) se sono costanti T e P il processo avviene con riduzione della funzione di Gibbs $\Delta G < 0$.

Variazione entalpica

Come abbiamo visto, per i *gas ideali* il processo di mescolamento non produce variazione di energia interna U né di volume V . Pertanto anche l'entalpia H resta invariata:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = 0 \quad (\text{gas ideale}). \quad (11.24)$$

La variazione della funzione di Gibbs, poiché la temperatura rimane costante, è

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0. \quad (11.25)$$

Poiché $\Delta H = 0$, la (11.25) mostra che per un gas ideale la riduzione della funzione di Gibbs è unicamente dovuta all'aumento dell'entropia.

Per i *gas reali*, come abbiamo già osservato, la variazione di energia interna non è nulla nei processi di mescolamento, a causa dell'influenza delle forze di interazione tra le molecole; pertanto anche $\Delta H \neq 0$.

La (11.25) è vera per qualsiasi sistema mantenuto a T, P costanti, anche non allo stato gassoso. Mentre la variazione di entropia è comunque sempre positiva per i processi di mescolamento, cioè $\Delta S > 0$, il segno di ΔH dipende dalla relazione tra le forze di interazione tra le diverse coppie $A_1 - A_1$, $A_1 - A_2$ e $A_2 - A_2$. Se le forze tra coppie omologhe $A_1 - A_1$ e $A_2 - A_2$ sono più intense delle forze tra coppie eterologhe $A_1 - A_2$, può succedere che $\Delta H > T \Delta S$; in tal caso $\Delta G > 0$ e il processo di mescolamento non può avvenire. Questo tipo di considerazioni è particolarmente rilevante nello studio delle soluzioni liquide o solide.

11.2.3 Ruolo del potenziale chimico

Come abbiamo già visto più volte, il potenziale chimico di una sostanza pura corrisponde alla sua funzione di Gibbs molare, $\mu = g$. Per comprendere meglio il significato del potenziale chimico, prendiamo in considerazione il suo ruolo in due casi particolari: il caso delle miscele di gas ideali e il caso dei processi di trasporto di materia.

1) Potenziale chimico e miscele di gas ideali

Per un gas ideale a pressione p , come abbiamo visto nella (11.13), il potenziale chimico è

$$\mu = g = RT [\phi(T) + \ln p] . \quad (11.26)$$

Per una miscela di gas ideali alla pressione totale P , ricordando che $p_k = Px_k$, dove p_k e x_k sono rispettivamente la pressione parziale e la frazione molare del gas k , si trova che la funzione di Gibbs è

$$G = \sum_k n_k \mu_k = RT \sum_k n_k [\phi_k(T) + \ln P + \ln x_k] . \quad (11.27)$$

Il potenziale chimico del componente k -mo della miscela è

$$\mu_k = RT [\phi_k(T) + \ln P + \ln x_k] . \quad (11.28)$$

È istruttivo vedere come cambia il potenziale chimico μ_k al variare della concentrazione x_k , considerando i due casi limite:

- se $x_k \rightarrow 0$, allora $\mu_k \rightarrow -\infty$,
- se $x_k \rightarrow 1$, allora $\mu_k \rightarrow g$ (gas non miscelato).

Esempio: mescolamento di due gas ideali

Consideriamo un recipiente diviso in due parti uguali, 1 e 2, da una parete impermeabile. Inizialmente nella parte 1 è contenuta 1 mol di gas A , nella parte 2 è contenuta 1 mol di gas B (Fig. 11.3, a sinistra). Ad un certo istante la parete viene rotta e i gas si mescolano (Fig. 11.3, al centro). Lo stato finale f è rappresentato da una miscela di gas $A + B$ che occupa tutto il recipiente (Fig. 11.3, a destra).

Studiamo le variazioni di concentrazione misurate dalla frazione molare x_k (11.15) dei due gas dallo stato iniziale allo stato finale.

Stato Iniziale	Flussi	Stato Finale
$x_A^{(1)} = 1; \quad x_A^{(2)} = 0$	$A : (1) \rightarrow (2)$	$x_A^{(f)} = 0.5$
$x_B^{(1)} = 0; \quad x_B^{(2)} = 1$	$B : (2) \leftarrow (1)$	$x_B^{(f)} = 0.5$

Facendo uso della (11.28), possiamo ora calcolare i potenziali chimici μ_k negli stati iniziale e finale a partire dalle concentrazioni x_k . Nello stato iniziale, i potenziali chimici sono diversi per i due gas nei due sottosistemi. Nello stato finale i potenziali chimici sono uguali.

Stato Iniziale	Variazione	Stato Finale
$\mu_A^{(1)} = RT [\phi_A(T) + \ln P]$	diminuisce	$\mu_A^{(f)} = \mu_A^{(1)} - 0.693 RT$
$\mu_A^{(2)} = -\infty$	cresce	
$\mu_B^{(2)} = RT [\phi_B(T) + \ln P]$	diminuisce	$\mu_B^{(f)} = \mu_B^{(2)} - 0.693 RT$
$\mu_B^{(1)} = -\infty$	cresce	

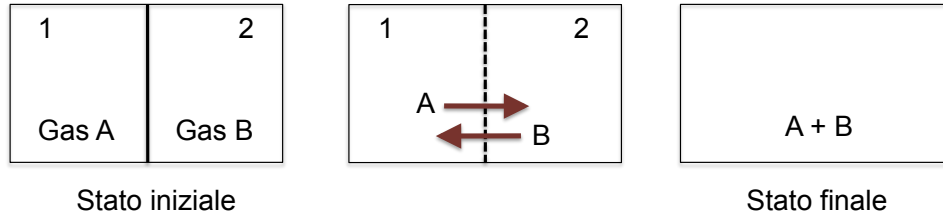


Figura 11.3: Mescolamento di due gas A e B . A destra: stato di equilibrio iniziale, i due gas sono separati nelle due parti 1 e 2 del sistema. Al centro: il processo di mescolamento. A destra: stato di equilibrio finale.

Consideriamo ora la funzione di Gibbs. Nello stato iniziale

$$G_{\text{in}} = \mu_A^{(1)} n_A + \mu_B^{(2)} n_B, \quad (11.29)$$

perché tutto il gas A sta nella parte 1 e tutto il gas B sta nella parte 2.

Nello stato finale

$$G_{\text{fin}} = \mu_A^{(f)} n_A + \mu_B^{(f)} n_B. \quad (11.30)$$

Poiché $\mu_A^{(1)} > \mu_A^{(f)}$ e $\mu_B^{(2)} > \mu_B^{(f)}$, è immediato vedere che $G_{\text{fin}} < G_{\text{in}}$, cioè che G diminuisce nel processo di mescolamento a T e P costanti.

2) Potenziale chimico e trasporto di materia

Analizziamo ora il ruolo del potenziale chimico nei processi termodinamici che comportano trasporto di materia. Il processo del mescolamento di gas, considerato sopra, porta un sistema inizialmente eterogeneo (gas separati) ad omogeneizzarsi (miscela di gas). Possiamo però pensare anche a sistemi che rimangono eterogenei all'equilibrio, ad esempio sistemi in cui siano presenti due o più fasi dello stesso materiale.

Consideriamo un sistema a più componenti, in equilibrio a T e P costanti e diviso in due sottosistemi (1) e (2). La condizione di equilibrio (8.55) richiede che per tutti i componenti i potenziali chimici siano uguali:

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)}. \quad (11.31)$$

Esempio: trasporto di materia tra due fasi

Consideriamo un sistema chiuso costituito da un unico componente presente in due fasi α e β (ad esempio acqua liquida e vapore d'acqua).

Alle due fasi competono rispettivamente i potenziali chimici $\mu_\alpha(T, p)$ e $\mu_\beta(T, p)$. Se $\mu_\alpha < \mu_\beta$ si ha trasporto di materia dalla fase β alla fase α .

Se temperatura T e pressione p vengono mantenute costanti, il processo di trasporto di materia da β ad α continua finché la fase β scompare completamente (Fig. 11.4, a sinistra).

Se invece il sistema è isolato, la progressiva trasformazione dalla fase β alla fase α modifica temperatura e pressione, e quindi vengono modificati i valori dei potenziali chimici $\mu_\alpha(T, p)$ e $\mu_\beta(T, p)$ (Fig. 11.4, a destra). Il processo si arresta quando una delle due fasi è scomparsa oppure quando si raggiungono valori di temperatura e pressione per i quali $\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p)$.

Esempio: Consideriamo l'acqua H_2O . Sia α la fase liquida, β la fase vapore. Nelle condizioni fisse $T = 400 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ bar}$ si ha la trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$, l'acqua liquida vaporizza completamente. Se invece si mantengono fissi temperatura e volume, la trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ fa aumentare progressivamente la pressione p , per cui variano i potenziali chimici $\mu_\alpha(T, p)$ e $\mu_\beta(T, p)$ delle due fasi e si può raggiungere una condizione di equilibrio con entrambe le fasi presenti.

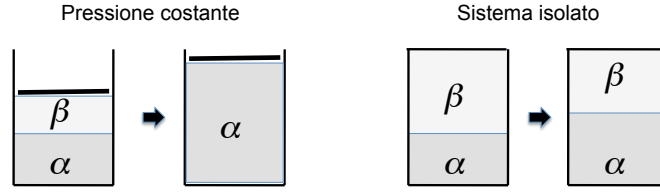


Figura 11.4: Trasporto di materia tra due fasi α e β mantenute a T, p costanti (a sinistra) oppure in un contenitore rigido e isolato (a destra)

11.3 Sistemi aperti

Nel § 11.2 ci siamo occupati di processi termodinamici in cui non variano le quantità n_i dei costituenti. Ci vogliamo ora occupare di casi in cui n_i può variare:

- per scambio di materia tra il sistema e l'ambiente circostante (in questo § 11.3); in tal caso il sistema è aperto;
- per reazione chimica in un sistema chiuso (nel prossimo § 11.4); in tal caso variano le specie chimiche, non i loro costituenti fondamentali, cioè le specie atomiche.

Consideriamo un sistema aperto ad un solo componente, soggetto a scambio reversibile di materia con l'ambiente circostante.

Variazione entropica

L'entropia totale del sistema è $S = ns$. La sua variazione reversibile

$$dS = n ds + s dn \quad (11.32)$$

è dovuta sia alla variazione di entropia molare ds sia alla variazione del numero di moli dn . La variazione di entropia molare è legata al flusso reversibile di calore dalla relazione $ds = \bar{d}q/T$ (dove $\bar{d}q$ rappresenta il calore assorbito da una mole di sostanza). Pertanto la (11.32) si può riscrivere

$$dS = \bar{d}Q/T + s dn. \quad (11.33)$$

La variazione di entropia è quindi dovuta a due cause:

- scambio reversibile di calore $\bar{d}Q$ con l'ambiente circostante (come per i sistemi chiusi),
- scambio di materia, che trasporta la sua entropia molare s , con l'ambiente.

Per i sistemi aperti, pertanto, $\bar{d}Q \neq T dS$ anche per i processi reversibili.

Bilancio energetico

Consideriamo ora la variazione di energia per un sistema aperto ad un componente:

$$dU = T dS - p dV + \mu dn. \quad (11.34)$$

Ponendo $dS = n ds + s dn$ e $\mu = g = h - Ts$, dove h è l'entalpia molare, la (11.34) diviene

$$dU = Tn ds - p dV + h dn. \quad (11.35)$$

Ricordando ancora che il calore scambiato è $\bar{d}Q = Tn ds$, dalla (11.35) si ottiene l'espressione del Primo Principio per i sistemi aperti (ad un componente):

$$\boxed{dU = \bar{d}Q - p dV + h dn.} \quad (11.36)$$

L'energia di un sistema aperto varia pertanto per:

- scambio di calore dQ ,
- scambio di lavoro di compressione $-p dV$,
- scambio di materia che trasporta entalpia molare, $h dn$; a sua volta il termine entalpico può essere decomposto in $h dn = u dn + p v dn$; la variazione di energia è dovuta sia all'energia molare u della materia aggiunta sia al lavoro di introduzione.

È facile verificare che la variazione di entalpia è

$$dH = T n ds + V dp + h dn. \quad (11.37)$$

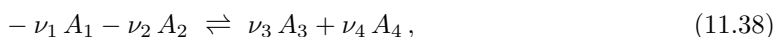
Se la pressione è costante, $dp = 0$, la (11.37) si riduce alla (8.26) del § 8.2.

11.4 Reazioni chimiche

Torniamo ora ai sistemi chiusi, e introduciamo alcuni concetti di base sulla termodinamica delle reazioni chimiche.

11.4.1 Nomenclatura

Schematizziamo una generica reazione con la seguente notazione



dove

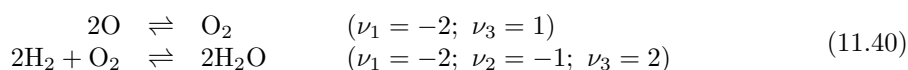
- A_i sono le specie chimiche che partecipano alla reazione (ma potrebbero essere anche specie nucleari o particelle elementari se consideriamo altri tipi di reazione);
- a sinistra del simbolo $\rightleftharpoons$ stanno i reagenti, a destra stanno i prodotti di reazione; per rappresentare una situazione generica, nella (11.38) si sono indicati due reagenti e due prodotti, nelle situazioni reali il numero di reagenti e prodotti può evidentemente essere diverso;
- ν_i sono i coefficienti stechiometrici, per i quali si adotta la seguente convenzione:

$$\begin{aligned} \nu_i &< 0 \text{ per i reagenti,} \\ \nu_i &> 0 \text{ per i prodotti.} \end{aligned}$$

Tale convenzione sui segni dei coefficienti stechiometrici consente di riscrivere formalmente la (11.38) come

$$0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i A_i. \quad (11.39)$$

Esempi: Facciamo due esempi per chiarire l'uso del segno nei coefficienti stechiometrici:



Fattore di scala

Consideriamo qui solo reazioni chimiche in cui le quantità massime dei reagenti e dei prodotti sono proporzionali ai rispettivi coefficienti stechiometrici (la trattazione di casi più complessi si può trovare ad esempio in Zemansky, Cap. 16).

Esempio: Consideriamo la seconda delle reazioni (11.40): quando la reazione è tutta spostata a sinistra, supponiamo che siano presenti esattamente 2 mol di H_2 e 1 mol di O_2 , mentre quando la reazione è tutta spostata a destra supponiamo che siano presenti esattamente 2 mol di H_2O .

Vogliamo esprimere le quantità molari n_i dei singoli componenti in funzione di un unico fattore di scala n_0 . Se l'equilibrio della reazione (11.38) è tutto a sinistra, cioè sono presenti solo i reagenti, si ha

$$n_1^{\max} = -\nu_1 n_0, \quad n_2^{\max} = -\nu_2 n_0, \quad (11.41)$$

mentre se l'equilibrio della reazione (11.38) è tutto a destra, cioè sono presenti solo i prodotti,

$$n_3^{\max} = \nu_3 n_0, \quad n_4^{\max} = \nu_4 n_0. \quad (11.42)$$

Grado di avanzamento di una reazione

Il grado di avanzamento di una reazione è individuato da un parametro ξ , introdotto dal fisico belga T.E. De Donder e definito come

$$\xi = \frac{n_1^{\max} - n_1}{n_1^{\max}} = \frac{n_2^{\max} - n_2}{n_2^{\max}} = \frac{n_3}{n_3^{\max}} = \frac{n_4}{n_4^{\max}}. \quad (11.43)$$

Evidentemente $0 \leq \xi \leq 1$:

- quando l'equilibrio è tutto a sinistra (solo reagenti), $\xi = 0$,
- quando l'equilibrio è tutto a destra (solo prodotti), $\xi = 1$.

Inserendo nelle (11.43) le (11.41) e (11.42), si trova che il numero di moli dei reagenti e dei prodotti è esprimibile in funzione del parametro ξ e del fattore di scala n_0 :

$$n_{\text{reag}} = -n_0 \nu_{\text{reag}} (1 - \xi), \quad n_{\text{prod}} = n_0 \nu_{\text{prod}} \xi \quad (11.44)$$

(si ricordi che per convenzione $\nu_{\text{reag}} < 0$ e $\nu_{\text{prod}} > 0$).

Le variazioni del numero di moli dei singoli componenti sono esprimibili in funzione della variazione del grado di avanzamento, cioè di un solo parametro, mediante la semplice relazione

$$\boxed{dn_i = n_0 \nu_i d\xi} \quad (11.45)$$

11.4.2 Criterio di evoluzione

Una reazione chimica è generalmente un processo irreversibile. Possiamo immaginare di avere una situazione iniziale di equilibrio vincolato, in cui i reagenti non si combinano, ad esempio perché serve superare una barriera energetica iniziale per innescare la reazione. La reazione viene innescata da una qualche operazione termodinamica (accensione di una scintilla, inserimento di un catalizzatore, rimozione di un anti-catalizzatore). La reazione termina in uno stato di equilibrio non vincolato.

Nota: Lo stato del sistema è descrivibile termodinamicamente durante la reazione chimica, cioè in assenza di equilibrio chimico, purché sussistano comunque gli equilibri termico e meccanico (si veda Zemansky, § 16.7). Ciò giustifica l'uso della notazione differenziale tipica della termodinamica dell'equilibrio.

Postulato fondamentale

Ricordiamo l'espressione differenziale della variazione di entropia:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dn_i. \quad (11.46)$$

Se la reazione avviene in un ambiente isolato ($\Delta U = 0, \Delta V = 0$), per il postulato fondamentale (§ 5.3) il criterio di evoluzione è $\Delta S > 0$, dove S è l'entropia del sistema. I primi due termini a destra della (11.46) sono nulli. Durante la reazione pertanto il termine

$$\sum \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (11.47)$$

diminuisce e si annulla quando l'equilibrio viene raggiunto. I valori dei potenziali chimici μ_i dipendono dalla temperatura e dalla pressione, che variano durante il processo nell'ambiente isolato.

Se il sistema in cui avviene la reazione non è isolato (ad esempio è mantenuto a temperatura e/o pressione costanti) il postulato fondamentale di aumento dell'entropia deve essere applicato considerando anche la variazione di entropia dell'ambiente:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} > 0. \quad (11.48)$$

Reazioni isoterme

Considereremo d'ora in avanti reazioni chimiche che avvengono in un sistema chiuso ma non isolato, mantenuto a temperatura T costante. In tale situazione la variazione di entropia dell'ambiente è $\Delta S_{\text{amb}} = -Q/T$, dove Q è il calore assorbito dal sistema. Il criterio di evoluzione (11.48) diviene

$$Q - T \Delta S < 0. \quad (11.49)$$

La (11.49) esprime il fatto che l'emissione di calore ($Q < 0$, reazione esotermica) e l'aumento di entropia ($\Delta S > 0$) contribuiscono positivamente all'evoluzione. Ovviamente anche una reazione endotermica ($Q > 0$) può avvenire spontaneamente, purché sia accompagnata da una conveniente riduzione di entropia, in modo da soddisfare la (11.49).

Vediamo ora di specializzare ulteriormente la trattazione delle reazioni isoterme, considerando i due differenti casi: volume costante o pressione costante.

Reazioni isoterme a volume costante

Se in condizioni isoterme il volume è mantenuto costante, il calore assorbito è uguale alla variazione di energia interna, $Q = \Delta U$. Introducendo la funzione di Helmholtz $F = U - TS$ e ricordando che a temperatura T costante $\Delta F = \Delta U - T \Delta S$, il criterio di evoluzione (11.49) diviene

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S < 0. \quad (11.50)$$

Reazioni isoterme a pressione costante

Se in condizioni isoterme la pressione è mantenuta costante, il calore assorbito è uguale alla variazione di entalpia, $Q = \Delta H$. Introducendo la funzione di Gibbs $G = H - TS$ e ricordando che a temperatura T costante $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, il criterio di evoluzione (11.49) diviene

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0. \quad (11.51)$$

La (11.51) è riconducibile alla (11.48) ricordando che $-T \Delta H$ misura la variazione di entropia dell'ambiente, ΔS misura la variazione di entropia del sistema. A basse temperature $T \Delta S$ è in genere piccolo rispetto a ΔH , per cui $\Delta G \simeq \Delta H$: a basse temperature sono privilegiate le reazioni esotermiche.

11.4.3 Condizione di equilibrio

Ci occuperemo d'ora in poi solo di reazioni chimiche che avvengono in un sistema chiuso mantenuto a temperatura T e pressione p costanti. Il criterio di evoluzione, dato dalla (11.51), è $\Delta G < 0$. La condizione di equilibrio rispetto al grado di avanzamento ξ della reazione è $dG = 0$.

A temperatura e pressione costanti

$$(dG)_{Tp} = \sum_i \mu_i dn_i = n_0 \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi. \quad (11.52)$$

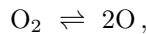
La condizione di equilibrio $dG = 0$ equivale quindi a

$$\boxed{\sum_i \mu_i \nu_i = 0.} \quad (11.53)$$

I potenziali chimici μ_i dipendono in generale dalla temperatura T , dalla pressione p e dalla concentrazione delle singole specie chimiche. In questo caso T e p sono costanti; mentre la reazione procede, varia il grado della reazione ξ , quindi variano i valori n_i e le concentrazioni delle specie chimiche; questo comporta variazione dei potenziali chimici μ_i .

La reazione è all'equilibrio quando il suo grado di avanzamento assume il valore ξ_e per il quale è soddisfatta la (11.53).

Esempio: Consideriamo la reazione



del tipo $-\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2$, secondo la nomenclatura della (11.38), con $\nu_1 = -1, \nu_2 = 2$.
La condizione di equilibrio (11.53) è in questo caso

$$-\mu(\text{O}_2) + 2\mu(\text{O}) = 0.$$

All'equilibrio pertanto $\mu(\text{O}_2) = 2\mu(\text{O})$, cioè sono uguali i potenziali chimici pesati dai coefficienti stechiometrici.

Calore di reazione

Sostituendo nella (11.53) i potenziali chimici $\mu_i = g_i = h_i - Ts_i$, si ottiene che in condizioni di equilibrio

$$\sum_i \nu_i h_i = T \sum_i \nu_i s_i. \quad (11.54)$$

La sommatoria che compare a sinistra, e che, lo ricordiamo, si riferisce alla situazione di equilibrio, si chiama calore di reazione $\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$. Ricordando che i coefficienti stechiometrici dei reagenti sono negativi e quelli dei prodotti sono positivi, è facile vedere che il calore di reazione ΔH è la differenza tra la somma delle entalpie molari dei prodotti (p) e la somma delle entalpie molari dei reagenti (r), ciascuna pesata dal corrispondente coefficiente stechiometrico:

$$\Delta H = \sum_i \nu_i h_i = \sum_p \nu_p h_p - \sum_r |\nu_r| h_r. \quad (11.55)$$

Gas ideali, costante di equilibrio

Sostituendo nella condizione di equilibrio (11.53) il potenziale chimico dei gas ideali (11.28)

$$\mu_i = RT [\phi_i(T) + \ln P + \ln x_i] \quad (11.56)$$

e separando i termini dipendenti dalla temperatura da quelli dipendenti dalla pressione si ottiene la *legge dell'azione di massa*

$$\sum_i [\nu_i \ln P + \nu_i \ln x_i] = \sum_i \nu_i \phi_i(T). \quad (11.57)$$

Il primo membro della (11.57) può essere riscritto

$$\sum_i [\nu_i \ln P + \nu_i \ln x_i] = \ln \left[P^{\sum \nu_i} \prod x_i^{\nu_i} \right] \quad (11.58)$$

cosicché la legge dell'azione di massa è generalmente espressa nella forma

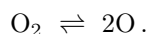
$$\boxed{P^{\sum \nu_i} \prod x_i^{\nu_i} = K(T)}, \quad (11.59)$$

dove $K(T)$ è la costante di equilibrio

$$\ln K(T) = - \sum_i \nu_i \phi_i(T). \quad (11.60)$$

La legge dell'azione di massa collega le frazioni molari delle specie chimiche all'equilibrio con la temperatura.

Esempio: Consideriamo la reazione



Dalla (11.59) ricaviamo

$$K(T) = P \frac{x_{\text{O}_2}}{x_{\text{O}}^2}.$$

Calore di reazione e costante di equilibrio

Ricordiamo che le funzioni $\phi_i(T)$ che compaiono nell'espressione della costante di equilibrio dei gas ideali (11.60) sono definite a partire dalla (11.13)

$$\phi_i(T) = \frac{h_{0i}}{RT} + \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T c_{pi} dT - \frac{s_{0i}}{R} - \frac{1}{R} \int_{T_0}^T c_{pi} \frac{dT}{T}. \quad (11.61)$$

Derivando ϕ_i rispetto a T si ottengono le entalpie molari alla temperatura T :

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial T} = -\frac{h_i}{RT^2}. \quad (11.62)$$

Consideriamo ora la costante di equilibrio e deriviamo

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\sum_i \nu_i \frac{\partial \phi_i}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (11.63)$$

Quest'ultima equazione, detta *isobara di Van't Hoff*, collega il calore di reazione ΔH alla derivata della costante di equilibrio. Viene usata sperimentalmente per determinare ΔH a partire da misure di frazioni molari x_i .

Nota: Nell'espressione di $\phi_i(T)$ compaiono le due costanti h_0 e s_0 . I valori h_0 di ogni specie chimica sono ricondotte alle entalpie molari standard dei singoli elementi chimici, considerate nulle. La non arbitrarietà della $K(T)$ è una prova sperimentale del Terzo Principio ($S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$).

11.4.4 Affinità di una reazione chimica

Consideriamo sempre reazioni chimiche che avvengono a T e p costanti. Come abbiamo già osservato, in presenza di equilibrio termico e meccanico è possibile la descrizione termodinamica delle reazioni anche fuori equilibrio.

Nel differenziale (11.52) della funzione di Gibbs a T e p costanti

$$(dG)_{Tp} = n_0 \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi, \quad (11.64)$$

la sommatoria $\sum_i \mu_i \nu_i$, che come abbiamo visto è nulla in condizioni di equilibrio, può essere utilizzata anche per misurare di quanto la reazione è distante dall'equilibrio.

L'affinità della reazione è stata definita dal fisico belga T.E. De Donder come

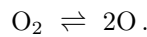
$$A = -\sum_i \mu_i \nu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{Tp} \frac{1}{n_0} \quad (11.65)$$

e corrisponde quindi, a meno del segno, alla derivata di G rispetto a ξ (Fig. 11.5). All'equilibrio $A = 0$. Se $A > 0$ la reazione avanza (ξ cresce). Se $A < 0$ la reazione regredisce (ξ diminuisce).

La (11.64) può pertanto essere scritta sinteticamente come

$$(dG)_{Tp} = -n_0 A d\xi. \quad (11.66)$$

Esempio 1: Consideriamo ancora la reazione



L'affinità è $A = \mu(\text{O}_2) - 2\mu(\text{O})$. Se $A > 0$, cioè $\mu(\text{O}_2) > 2\mu(\text{O})$, la reazione trasforma O_2 in 2O . Se $A < 0$, cioè $\mu(\text{O}_2) < 2\mu(\text{O})$, la reazione trasforma 2O in O_2 .

L'affinità corrisponde alla differenza dei potenziali chimici pesati per i coefficienti stechiometrici.

Esempio 2: Consideriamo una reazione tra gas ideali. Il potenziale chimico di ognuno dei gas è dato dalla (11.53): $\mu_i = RT [\phi_i(T) + \ln P + \ln x_i]$. L'affinità è

$$A = -\sum_i \mu_i \nu_i = RT \left[\ln K(T) - \ln \left(P^{\sum \nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i} \right) \right],$$

dove $K(T)$ è la costante di equilibrio.

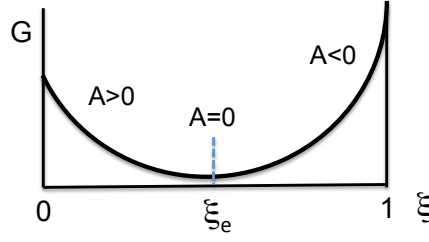


Figura 11.5: Grafico schematico della funzione di Gibbs G in funzione del grado di avanzamento ξ di una reazione chimica. Al valore di equilibrio ξ_e l'affinità è nulla, $A = 0$.

Affinità e produzione di entropia

L'affinità rappresenta una misura quantitativa della tendenza ad avvenire di un processo irreversibile, in analogia con i gradienti di temperatura e di pressione.

La variazione di entropia data dalla formula di Gibbs (11.46)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dn_i.$$

per una reazione chimica a T e p costanti può essere espressa come

$$dS = \frac{1}{T} dQ + n_0 \frac{A}{T} d\xi, \quad (11.67)$$

dove $dQ = dU + p dV$ è il calore scambiato e A è l'affinità.

Anticipando il linguaggio della Termodinamica dei processi irreversibili (Parte VI), incominciamo a distinguere, nella variazione totale di entropia dS , i contributi dovuti a scambio con l'ambiente dS_e e i contributi dovuti a creazione dS_i . Nella (11.67)

1. $d_e S = dQ/T$ è la variazione di entropia del sistema dovuta allo scambio con l'ambiente circostante a seguito del flusso di calore; $d_e S > 0$ oppure $d_e S < 0$ a seconda che la reazione sia endotermica oppure esotermica.
2. $d_i S = n_0 (A/T) d\xi$ è la variazione dovuta alla creazione di entropia a seguito della reazione chimica irreversibile; $d_i S > 0$ sempre.

Affinità e funzione di Gibbs

Il differenziale della funzione di Gibbs è

$$dG = dH - T dS. \quad (11.68)$$

Tenendo conto che a pressione costante $dH = dQ$, e sostituendo nella (11.68) l'espressione di dS data dalla (11.67), si ottiene

$$dG = -n_0 A d\xi. \quad (11.69)$$

La riduzione della funzione di Gibbs $dG < 0$ durante la reazione corrisponde alla creazione di entropia $d_i S > 0$.

Calore ed entropia

In condizioni di equilibrio meccanico e termico il bilancio energetico di un sistema chiuso, secondo il Primo Principio, è

$$dU = dQ - p dV. \quad (11.70)$$

D'altra parte il differenziale dell'energia interna (6.8) può essere espresso in funzione dell'affinità A

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i = T dS - p dV - n_0 A d\xi. \quad (11.71)$$

Dal confronto della (11.71) con la (11.70) si ottiene

$$dQ = T dS - n_0 A d\xi. \quad (11.72)$$

Ritroviamo il fatto che il calore scambiato corrisponde solo al contributo $d_e S$ della variazione totale di entropia dS del sistema.

11.4.5 Stabilità dell'equilibrio chimico

La condizione di equilibrio della reazione chimica è $\sum \mu_i \nu_i = 0$, ovvero $A = 0$.

Abbiamo già dimostrato al § 9.6 che per un sistema a un componente la stabilità dell'equilibrio chimico implica la condizione sul potenziale chimico

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{T,p} \geq 0. \quad (11.73)$$

Tale condizione può essere generalizzata al caso di una reazione chimica: in presenza di più componenti il potenziale chimico μ della (11.73) va sostituito con $\sum \mu_i \nu_i$, e la deviazione dall'equilibrio è rappresentata, anziché da dn , da $d\xi$. La condizione di stabilità dell'equilibrio diviene perciò

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[\sum \mu_i \nu_i \right] \geq 0, \quad \text{ovvero} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} \leq 0. \quad (11.74)$$

Se ci si trova all'equilibrio $\xi = \xi_e$, una variazione positiva di ξ a T a p costanti comporta una riduzione di A , e viceversa. In altri termini, l'affinità A varia in modo da ricondurre il sistema verso l'equilibrio (Fig. 11.5).

Considerando la funzione di Gibbs (Fig. 11.5), all'equilibrio

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} = -n_0 \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} \geq 0. \quad (11.75)$$

11.4.6 Termodinamica e cinetica chimica

La trattazione termodinamica si preoccupa di determinare le condizioni di equilibrio; in caso di non equilibrio la termodinamica consente di calcolare l'affinità, cioè la forza che tende a far avvenire la reazione chimica. La termodinamica non si occupa della velocità delle reazioni chimiche. Lo studio della velocità delle reazioni chimiche è oggetto della cinetica chimica.

La reazione va nel verso *reagenti* $\rightarrow$ *prodotti* se i prodotti hanno un'energia libera di Gibbs minore dei reagenti. La velocità della reazione dipende dall'entità della barriera di potenziale da superare, detta *energia di attivazione* E_a .

La velocità di una reazione può essere aumentata

- a) aumentando la temperatura e quindi riducendo il rapporto $E_a/k_B T$;
- b) usando sostanze catalizzatrici, che riducono E_a .

Parte III

Termodinamica statistica

Questa Parte [III](#) è dedicata ad una introduzione elementare alla Termodinamica statistica. La Statistica consente di interpretare i principi e le grandezze della Termodinamica macroscopica, introdotti nelle Parti [I](#) e [II](#), a partire dalla struttura microscopica della materia. Quanto più grande è il numero di costituenti elementari di un sistema (atomi, molecole, modi normali di vibrazione, fotoni, etc), tanto più alcune proprietà medie sono stabili e corrispondono a grandezze termodinamiche macroscopiche. È possibile così dare un significato relativamente intuitivo all'entropia e al Secondo Principio.

Nel Cap. [12](#) vengono richiamate le descrizioni classica e quantistica dei sistemi costituiti da un numero molto elevato di entità elementari e viene poi introdotto lo strumento fondamentale degli *insiemi statistici*.

Il Cap. [13](#) è dedicato all'insieme statistico *microcanonico*, adatto alla descrizione dei sistemi isolati e utile per dare un'interpretazione microscopica intuitiva dell'entropia.

Il Cap. [14](#) è dedicato all'insieme statistico *canonico*, adatto alla descrizione di sistemi mantenuti a volume e temperatura costanti. Vedremo che l'approccio canonico è particolarmente potente e consente di collegare in modo semplice le grandezze termodinamiche macroscopiche alla struttura dei livelli energetici di un sistema composto da un numero molto elevato di costituenti elementari (Cap. [15](#)).

La Parte [III](#) si conclude con un capitolo dedicato alla statistica delle particelle (Cap. [16](#)).

Capitolo 12

Introduzione alla termodinamica statistica

Questo Capitolo inizia (§ 12.1) con una discussione introduttiva delle principali differenze tra la descrizione macroscopica dei sistemi e dei processi termodinamici, che abbiamo trattato nelle precedenti Parti I e II, e la descrizione statistica che forma oggetto di questa Parte III. Vengono poi presentati e discussi due concetti fondamentali, quello di stato microscopico di un sistema macroscopico (§12.2 e 12.3) e quello di insieme statistico (§12.4 e 12.5).

12.1 Termodinamica macroscopica e approccio statistico

Riassumiamo alcuni aspetti rilevanti della Termodinamica macroscopica trattata nelle Parti I e II.

- Lo stato di un sistema termodinamico in equilibrio è descritto da un numero limitato di variabili macroscopiche, quali l'energia interna U , il volume V , la temperatura T , etc. Ad esempio, per descrivere lo stato di un sistema semplice ad un solo componente sono sufficienti due coordinate, come pressione e temperatura (p, T) oppure energia interna e volume (U, V) .
- Il criterio di evoluzione spontanea tra due stati di equilibrio di un sistema termodinamico isolato, per un processo innescato dalla rimozione di un vincolo, è dato dal principio di aumento dell'entropia S .
- A partire da pochi semplici Principi, vengono dedotte leggi di carattere generale, valide per qualsiasi sistema, indipendentemente dalla sua costituzione.
- Le proprietà termodinamiche di un determinato sistema (un gas reale, un solido, un sistema magnetico, etc.) possono venir ottenute dalla misurazione delle correlazioni tra i valori delle variabili macroscopiche; i risultati sperimentali vengono riassunti in equazioni di stato empiriche, da cui si ricavano le equazioni fondamentali, come $S = S(U, V, n_i)$ o le sue equivalenti (Cap. 7).

I principi e le leggi della Termodinamica macroscopica prescindono dalla natura del sistema in oggetto. Questa caratteristica spiega l'estesa applicabilità della Termodinamica macroscopica a sistemi di natura molto differente.

D'altro canto, due grandezze fondamentali, quali l'entropia S e in parte anche la temperatura T , non sono suscettibili di una semplice interpretazione intuitiva, come avviene invece, ad esempio, per le grandezze di natura meccanica, quali il volume V o la pressione p .

Con lo sviluppo della teoria atomistica, si è riconosciuto che i sistemi termodinamici sono costituiti da un numero elevatissimo di elementi costitutivi, tipicamente atomi o molecole. Nella seconda metà dell'800, ad opera principalmente di L. Boltzmann e J.W. Gibbs, si è svolta un'approfondita ricerca per trovare un'interpretazione della temperatura, dell'entropia e del Secondo Principio basata sulla struttura microscopica dei sistemi termodinamici. L'idea base è che le grandezze termodinamiche possano essere collegate a proprietà medie dello stato microscopico di un sistema.

La difficoltà del problema consiste nel fatto che lo stato microscopico non può essere conosciuto con esattezza. Nel caso della fisica classica non è materialmente possibile misurare posizione e velocità istantanee di un numero elevatissimo di atomi o molecole; e comunque, le singole misure sarebbero inevitabilmente affette da incertezza sperimentale. Nel caso della fisica quantistica è necessario anche tenere conto del principio di indeterminazione, che pone un limite alla precisione delle misure simultanee di posizione e velocità.

Inoltre, uno stato termodinamico macroscopico può corrispondere ad un numero estremamente elevato di possibili stati microscopici. Consideriamo ad esempio un gas contenuto in un recipiente rigido e isolato, quindi con energia U e volume V costanti; questo ben definito stato termodinamico macroscopico può venire realizzato classicamente, in linea di principio, da un numero infinito di stati microscopici, corrispondenti alle infinite differenti possibili distribuzioni di posizione e velocità delle molecole. In altri termini, dello stato microscopico del sistema in oggetto possiamo avere solo una conoscenza parziale.

Il calcolo di alcune proprietà medie di un insieme a partire da un numero limitato di informazioni è un problema che si presenta frequentemente, non solo nel campo propriamente scientifico, ma anche in sociologia, in demografia, etc.; è un problema che si risolve con metodi di natura statistica, che possono essere differenti per differenti applicazioni.

Il lettore con competenze in Fisica è certamente familiare con i metodi statistici utilizzati comunemente in laboratorio per valutare, a partire da un numero limitato di misurazioni, il valore centrale e l'incertezza di una grandezza fisica. Si tratta in quel caso di stimare le proprietà di una popolazione infinita (l'insieme di tutte le possibili misure di una grandezza fisica) a partire da un campione limitato (le misure effettivamente ottenute in laboratorio).

Nel caso presente della Termodinamica, i metodi della statistica servono per valutare alcune rilevanti proprietà medie dello stato microscopico di un sistema costituito da un elevato numero di costituenti elementari, a partire da un numero limitato di informazioni iniziali. Allo scopo, lo strumento base è costituito dagli *insiemi statistici*, introdotti da J.W. Gibbs. Un insieme statistico è una collezione costituita da un numero elevato di repliche del sistema in oggetto; ogni replica è caratterizzata da un diverso stato microscopico compatibile con le proprietà note del sistema (ad esempio l'energia interna U e il volume V). I diversi stati microscopici corrispondenti a diverse repliche del sistema sono considerati equi-probabili. Le proprietà microscopiche medie del sistema vengono calcolate come medie sulle repliche del sistema che costituiscono l'insieme statistico.

Approfondiremo più avanti il concetto di insieme statistico e la sua utilizzazione (§12.4 e §12.5). Per il momento cerchiamo di riassumere alcune caratteristiche fondamentali della Termodinamica statistica con i seguenti punti.

- Viene presa in considerazione la struttura microscopica dei sistemi termodinamici, costituiti da un numero estremamente elevato di entità elementari e quindi di variabili microscopiche che ne descrivono lo stato.
- Per poter trattare il numero elevatissimo di variabili microscopiche è necessario usare metodi di natura statistica. È proprio l'elevato numero di costituenti microscopici che consente ad alcune proprietà medie di essere stabili nel tempo e di poter essere collegate alle grandezze della Termodinamica macroscopica.
- È possibile attribuire in termini generali un significato microscopico alle grandezze entropia S e temperatura T e dare un'interpretazione microscopica al principio di aumento dell'entropia nei sistemi isolati (Secondo Principio della Termodinamica).
- In alcuni casi semplici è possibile anche ricavare le equazioni di stato a partire dalla struttura microscopica e dalle interazioni tra le particelle.

Come vedremo, nella Termodinamica Statistica l'energia rappresenta un concetto primitivo. Come nell'impostazione assiomatica della Termodinamica macroscopica sviluppata nella Parte II, anche qui la legge di conservazione dell'energia, basata in ultima analisi sulla simmetria delle interazioni fondamentali rispetto alle traslazioni temporali, è data per acquisita.

Da quanto detto sopra, risulta chiaro che il punto di partenza per l'impostazione statistica della Termodinamica è rappresentato dal concetto di stato microscopico di un sistema e dalla sua descrizione analitica.

Nel seguito chiameremo convenzionalmente “particelle” i costituenti elementari di un sistema termodinamico, sia che si tratti realmente di particelle (tipicamente atomi o molecole) oppure di eccitazioni collettive (ad esempio i modi normali di vibrazione di un solido o di un campo elettromagnetico) o dei loro quanti di energia (fononi e fotoni).

La descrizione dello stato microscopico di un sistema termodinamico non è banale ed è differente a seconda che sia fatta in termini puramente classici oppure quantistici. Per chiarire i concetti, considereremo prima la descrizione dello stato di una singola particella (§ 12.2) per passare successivamente alla descrizione di un sistema termodinamico costituito da un numero molto elevato di particelle (§ 12.3). Approfondiremo infine al § 12.5 il concetto fondamentale di insieme statistico.

12.2 Stato microscopico di particella singola

Per fissare le idee, consideriamo un singolo atomo di elio (He), libero di muoversi in un contenitore cubico di lato $L=0.1$ m. Supponiamo che gli urti dell'atomo con le pareti del recipiente siano perfettamente elastici, cosicché l'energia cinetica dell'atomo rimanga costante. Assumiamo infine, sempre per fissare le idee, che l'energia dell'atomo sia $\epsilon = 0.04$ eV = 6.4×10^{-21} J (è all'incirca il valor medio dell'energia cinetica degli atomi di elio che si trovano in un recipiente alla temperatura di 300 K); tale energia è piccola rispetto alle energie di eccitazione e di ionizzazione degli elettroni atomici di elio, per cui possiamo considerare l'atomo come privo di struttura interna.

Vogliamo usare questo semplice esempio per mettere in luce le principali differenze tra l'approccio classico e l'approccio quantistico.

12.2.1 Descrizione classica

Classicamente, lo stato dinamico dell'atomo è individuato dal valore istantaneo delle sue tre coordinate spaziali e delle tre componenti del suo momento lineare. Lo stato è quindi individuato dai sei valori x, y, z, p_x, p_y, p_z . Tali valori individuano un punto in uno spazio astratto a sei dimensioni detto *spazio delle fasi*. Al passare del tempo, l'atomo si muove lungo una traiettoria nello spazio reale a tre dimensioni, variando i valori delle coordinate e delle componenti del momento; in corrispondenza, il punto rappresentativo si muove lungo una traiettoria anche nello spazio delle fasi a sei dimensioni.

All'interno del contenitore la traiettoria è rettilinea, con p_x, p_y, p_z costanti. Quando l'atomo incontra una delle pareti del recipiente, viene respinto elasticamente e una delle componenti del momento lineare cambia di segno.

(?) Si disegni una possibile traiettoria nelle diverse possibili proiezioni bidimensionali dello spazio delle fasi a sei dimensioni: $x - y, \dots x - p_x, \dots p_x - p_y, \dots$

L'evoluzione dello stato dell'atomo è perfettamente deterministica.

Variando le condizioni iniziali, sono possibili infinite diverse traiettorie sia nello spazio reale che nello spazio delle fasi. Le traiettorie possibili sono comunque vincolate dalla conservazione dell'energia cinetica

$$\epsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \text{costante}. \quad (12.1)$$

Questa condizione si traduce nel fatto che le tre componenti del momento non sono tra di loro indipendenti; di conseguenza le traiettorie possibili nello spazio delle fasi sono vincolate a rimanere su una iper-superficie a $6-1=5$ dimensioni.

Nella realtà, è necessario tener in conto che gli urti con le pareti del recipiente non sono in genere perfettamente elastici, cosicché l'ipotesi di perfetta conservazione dell'energia ϵ è un'idealizzazione. Inoltre, la determinazione sperimentale dello stato della particella ad un dato istante è comunque affetta dall'incertezza di misura, che si traduce in un'incertezza nella conoscenza dell'energia ϵ .

Ciò significa che la traiettoria nello spazio delle fasi è vincolata a rimanere in una fascia di punti caratterizzati da un'energia $\epsilon \pm \delta\epsilon$ anziché sulla ipersuperficie a 5 dimensioni $\epsilon = \text{costante}$.

12.2.2 Descrizione quantistica

Vediamo ora come lo stesso atomo di elio (considerato privo di struttura interna) viene trattato dalla meccanica quantistica. A causa del principio di indeterminazione, non è possibile conoscere contemporaneamente i valori esatti delle coordinate e dei loro momenti coniugati, per cui perde di significato il concetto di traiettoria sia nello spazio reale che nello spazio delle fasi.

Per un atomo contenuto nel recipiente cubico di lato L con energia ϵ , un possibile stato stazionario quantistico è espresso, nel formalismo generale di Dirac, da

$$|\psi_n(t)\rangle = |\phi_n\rangle e^{-i\epsilon t/\hbar}, \quad (12.2)$$

dove l'esponenziale $\exp(-i\epsilon t/\hbar)$ descrive la dipendenza banale dal tempo e $|\phi_n\rangle$ è una possibile soluzione dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$\mathcal{H}|\phi_n\rangle = \epsilon|\phi_n\rangle. \quad (12.3)$$

Il simbolo $\mathcal{H}$ rappresenta l'operatore Hamiltoniano, che corrisponde all'energia totale (in questo caso puramente cinetica). Gli stati $|\phi_n\rangle$ sono autostati dell'energia. Diversi stati $|\phi_n\rangle$ possono essere soluzioni della (12.3) per un definito valore di energia ϵ : l'autovalore ϵ dell'energia è pertanto degenerare.

Il significato delle equazioni (12.2) e (12.3) diviene più intuitivo se le proiettiamo nella rappresentazione delle coordinate. Qui gli stati $|\psi_n(t)\rangle$ corrispondono ad onde stazionarie tridimensionali

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z, t) = \psi_{n_x}(x, t) \psi_{n_y}(y, t) \psi_{n_z}(z, t) \quad (12.4)$$

vincolate dalle dimensioni finite del recipiente che impongono valori discreti alle componenti del vettore d'onda $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$: $k_x = n_x\pi/L$, $k_y = n_y\pi/L$, $k_z = n_z\pi/L$.

L'energia ϵ è legata alle componenti del vettore d'onda dalla relazione

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2L^2 m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (12.5)$$

dove n_i sono numeri interi positivi. Un dato valore di energia ϵ può corrispondere a diverse possibili terne di valori (n_x, n_y, n_z) , cioè a diversi possibili autostati: come già osservato sopra, l'autovalore ϵ dell'energia è degenerare.

Ogni autostato dell'energia è individuato quindi da una terna di numeri interi, ossia da un punto in uno reticolo 3-dimensionale astratto scandito dai valori (n_x, n_y, n_z) . Il reticolo 3-dimensionale astratto scandito dai valori discreti (n_x, n_y, n_z) può essere considerato come l'analogo quantistico dello spazio delle fasi classico.

Gli autostati $|\phi_n\rangle$ dell'energia non esauriscono però tutti i possibili stati quantistici del nostro sistema, cioè dell'atomo di elio. Qualsiasi combinazione lineare degli auto-stati $|\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle \exp(-i\epsilon t/\hbar)$, ossia

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle, \quad (12.6)$$

è ancora una soluzione dell'equazione di Schrödinger e rappresenta quindi uno stato quantistico possibile dell'atomo. Il significato dei coefficienti $c_n(t)$, in cui abbiamo inglobato la dipendenza banale dal tempo, è il seguente. Una opportuna misura effettuata sul sistema nello stato $|\Psi(t)\rangle$ darà come esito un definito autostato $|\phi_n\rangle$, con probabilità $|c_n|^2$. I coefficienti devono soddisfare la condizione di normalizzazione sulle probabilità $\sum |c_n(t)|^2 = 1$.

Nota: È ben noto che mediante sovrapposizioni del tipo della (12.6) è possibile creare dei “pacchetti d'onde”, ossia sovrapposizioni di stati di diverso momento lineare. In un pacchetto d'onde il momento lineare non è quindi più univocamente definito; l'aumento di indeterminazione sul

valore del momento lineare nel pacchetto d'onde consente di ridurre l'indeterminazione nelle coordinate e di ottenere quindi una parziale localizzazione spaziale.

Lo stato $|\Psi(t)\rangle$ della (12.6) è detto uno “stato puro”, la sua conoscenza implica la completa conoscenza dello stato dinamico quantistico dell'atomo in questione. Una volta preparato un sistema in uno stato $|\Psi\rangle$ all'istante $t = 0$, la sua evoluzione temporale è determinata dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo.

È utile mettere bene in luce la differenza tra stato classico e stato quantistico. Nel caso classico, lo stato della particella è individuato da un punto nello spazio delle fasi. Nello caso quantistico non solo non è possibile la conoscenza simultanea di posizione e momento lineare della particella; lo stato quantistico può anche essere una sovrapposizione (12.6) di più autostati del momento lineare, nel qual caso lo stato della particella è individuato da tutti i punti dello spazio (n_x, n_y, n_z) che corrispondono agli autostati $|\phi_n\rangle$ della (12.6), ciascuno pesato dalla corrispondente probabilità $|c_n|^2$.

Il valore di attesa di una grandezza osservabile A nello stato puro $|\Psi(t)\rangle$ è $\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$. Facendo uso della proiezione (12.6), il valore di attesa $\langle A \rangle$ può essere riferito agli stati di base $|\phi_n\rangle$:

$$\langle A \rangle = \sum_{nm} c_n^* c_m \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle = \sum_{nm} c_n^* c_m A_{nm}; \quad (12.7)$$

i valori A_{nm} sono detti elementi di matrice della variabile A nella base $|\phi_n\rangle$.

Nota: Per evitare appesantimenti nella notazione, con A indichiamo sia la grandezza osservabile sia il corrispondente operatore quantistico.

Anche nella visione quantistica, come in quella classica, l'idea di un'energia ϵ perfettamente definita è un'idealizzazione. Oltre alle ragioni già viste nel caso classico, legate all'interazione con le pareti del recipiente e all'incertezza di misura, occorre considerare che, per il principio di indeterminazione energia-tempo, la determinazione di un valore esatto di energia richiederebbe un tempo infinito di osservazione.

Anche nel caso quantistico, quindi, dovremo realisticamente considerare un intervallo di valori di energia $\epsilon \pm \delta\epsilon$, cui corrisponde in genere un numero molto elevato di terne (n_x, n_y, n_z) .

La matrice densità

È conveniente a questo punto introdurre una descrizione alternativa degli stati puri $|\Psi(t)\rangle$, che risulterà utile per lo studio statistico dei sistemi a molte particelle. La nuova descrizione mette in luce più chiaramente la distribuzione in probabilità dello stato puro nello spazio (n_x, n_y, n_z) .

Allo scopo, osserviamo innanzitutto che i coefficienti $c_n(t)$ sono le proiezioni dello stato puro $|\Psi(t)\rangle$ sugli autostati $|\phi_n\rangle$

$$c_n(t) = \langle \phi_n | \Psi(t) \rangle. \quad (12.8)$$

Di conseguenza i prodotti

$$c_n^* c_m = \langle \phi_n | \Psi \rangle \langle \Psi | \phi_m \rangle = w_{mn} \quad (12.9)$$

possono essere considerati come gli elementi di matrice nella base $\{|\phi_m\rangle\}$ di un operatore $w = |\Psi\rangle\langle\Psi|$, che viene chiamato *operatore densità*.

La condizione di normalizzazione sui coefficienti c_n per uno stato puro può venire espressa in funzione della traccia della matrice densità, cioè della somma dei suoi elementi diagonali:

$$\sum_n |c_n|^2 = \sum_n w_{nn} = \text{Tr}(w) = 1. \quad (12.10)$$

Facendo uso della matrice densità, il valore di attesa di una generica osservabile A , dato dalla (12.7), può essere riscritto nella forma alternativa

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{nm} c_n^* c_m A_{nm} = \sum_{nm} \langle \phi_m | \Psi \rangle \langle \Psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle \\ &= \sum_{nm} \langle \phi_m | w | \phi_n \rangle \langle \phi_n | A | \phi_m \rangle \\ &= \sum_m \langle \phi_m | w A | \phi_m \rangle = \text{Tr}(wA), \end{aligned} \quad (12.11)$$

ovvero è dato dalla traccia del prodotto delle due matrici wA . Nel penultimo passaggio si è fatto uso della relazione di completezza $\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1$.

12.3 Stato microscopico di un sistema di molte particelle

Consideriamo ora un sistema composto da un numero N di particelle; per i sistemi di interesse termodinamico N è tipicamente dell'ordine di grandezza del numero di Avogadro.

Consideriamo ancora un recipiente cubico di lato $L=0.1$ m e supponiamo che il recipiente contenga gas elio; in condizioni standard di pressione e temperatura, $N \simeq 10^{22}$. Trascuriamo inoltre, per ora, qualsiasi interazione tra gli atomi e consideriamo perfettamente elastiche le collisioni con le pareti del recipiente. Supponiamo infine, provvisoriamente, che tutti gli atomi abbiano la stessa energia ϵ .

12.3.1 Modello ideale

Descrizione classica

Nella descrizione classica, lo stato microscopico istantaneo del sistema è individuato dai valori delle $3N$ coordinate e dei $3N$ momenti lineari degli N atomi: $q_i, p_i (i = 1, \dots, 3N)$. Ad un determinato istante, lo stato del sistema è pertanto individuato da N punti nello spazio tridimensionale reale e da un singolo punto nello spazio astratto delle fasi, che ora assume $6N$ dimensioni. L'energia totale del sistema è la somma delle energie dei singoli atomi, $E = N\epsilon$. Al passare del tempo, ogni singolo atomo percorre la sua traiettoria nello spazio reale a 3 dimensioni; l'intero sistema percorre una unica traiettoria nello spazio delle fasi a $6N$ dimensioni. Poiché per ipotesi l'energia totale E del sistema è fissa, il punto rappresentativo del sistema nello spazio delle fasi deve muoversi su un'iper-superficie di dimensione $6N - 1$.

Descrizione quantistica

Nella descrizione quantistica, come abbiamo visto sopra, ogni autostato di un singolo atomo i è individuato da una terna di numeri interi n_{ix}, n_{iy}, n_{iz} . Il sistema di N atomi ha quindi $f = 3N$ gradi di libertà (3 per ogni atomo). L'energia totale E del sistema è $N\epsilon$.

Gli autostati $|\Phi_s\rangle$ dell'energia E dell'intero sistema si ottengono risolvendo l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$\mathcal{H}_0 |\Phi_s\rangle = E |\Phi_s\rangle, \quad (12.12)$$

dove $\mathcal{H}_0$ è l'hamiltoniano imperturbato, che non tiene conto delle possibili interazioni degli atomi del gas tra di loro e con le pareti del recipiente.

Tutti gli autostati possibili del sistema sono rappresentati da un reticolo di $3N$ valori interi (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) , con $i = 1 \dots N$, in uno spazio astratto $3N$ -dimensionale. Ogni singolo autostato $|\Phi_s\rangle$ è pertanto rappresentato da un singolo punto di tale reticolo discreto.

Lo stato quantistico puro del sistema, nella sua forma più generale, è rappresentato da una combinazione lineare di autostati dell'energia

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_s c_s(t) |\Phi_s\rangle, \quad (12.13)$$

dove, in assenza di interazioni tra gli atomi, i coefficienti $c_s(t)$ contengono solo la dipendenza banale dal tempo.

Questa sovrapposizione lineare è convenientemente descritta dall'operatore densità $w = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ che, proiettato sugli autostati dell'energia, dà origine alla matrice densità $w_{mn} = \langle\Phi_n|\Psi\rangle\langle\Psi|\Phi_m\rangle$. Uno stato puro (12.13), combinazione lineare di autostati dell'energia, è rappresentato da un cluster di punti nel reticolo di $3N$ valori interi (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) , ciascun punto pesato da un elemento diagonale w_{kk} della matrice densità.

Nota: È istruttivo notare somiglianze e differenze delle descrizioni classica e quantistica. Nel caso classico, lo stato del sistema è rappresentato da un singolo punto nello spazio delle fasi, che

si muove nel tempo anche in assenza di interazioni tra gli atomi. Nel caso quantistico, uno stato stazionario puro è rappresentato da un cluster di punti nello spazio dei numeri quantici (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) che resta stabile nel tempo in assenza di interazioni tra gli atomi.

12.3.2 Visione realistica

La descrizione fatta qui sopra del sistema di molti atomi non è realistica (in termini sia classici che quantistici), per almeno due motivi, che analizziamo qui di seguito.

1.

Il modello del gas ideale in cui tutti gli atomi hanno la stessa energia puramente cinetica non è evidentemente realistico. In primo luogo, non è possibile nella pratica preparare un sistema in cui tutti gli atomi abbiano esattamente la stessa energia ϵ . In secondo luogo, tutti gli atomi interagiscono tra loro; nel caso dei gas nobili si tratta di un'interazione molto debole (forze di Van der Waals) ma comunque non trascurabile. Come conseguenza, l'energia totale E del sistema, se pur mantenuta costante da vincoli esterni, si ripartisce in modo diverso tra i diversi atomi e tra le componenti cinetica e potenziale.

Nella *descrizione classica*, ciò significa che sulla iper-superficie a $6N - 1$ dimensioni dello spazio delle fasi, corrispondente all'energia totale E , sono possibili molti più stati, e quindi molte più traiettorie, di quelli che si avrebbero se ogni atomo mantenesse invariata la stessa energia ϵ .

Nella *descrizione quantistica*, le $3N$ -ple di valori discreti nello spazio $3N$ -dimensionale (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) sono vincolate dalla condizione $\sum_i \epsilon_i = E$, meno restrittiva della condizione $N\epsilon = E$.

La presenza delle interazioni tra atomi e con le pareti del recipiente significa che, nell'equazione di Schrödinger, all'hamiltoniano imperturbato $\mathcal{H}_0$ deve essere aggiunto un termine di interazione $\mathcal{H}_{\text{int}}$. Se l'interazione è debole, è possibile trattarla con metodi perturbativi (per maggiori dettagli, si rimanda ai testi introduttivi di meccanica quantistica). Per quanto qui ci riguarda, ciò significa che lo stato istantaneo del sistema può ancora venire descritto da una combinazione lineare (12.13) di stati stazionari dell'energia; l'effetto delle interazioni è quello di far transire il sistema tra i diversi possibili stati stazionari. Il cluster di punti che rappresenta il sistema nel reticolo (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) si sposta nel tempo.

2.

Nella pratica, nessun sistema può essere considerato perfettamente isolato. Le interazioni, seppur piccole, del sistema con il suo ambiente influiscono sullo stato microscopico del sistema, modificando continuamente la sua energia totale E . Si tratta in genere di fluttuazioni molto piccole rispetto al valore medio E , ma non per questo del tutto trascurabili. A ciò si aggiunge il contributo dell'incertezza di misura e, nel caso quantistico, dell'indeterminazione energia-tempo. In conclusione, dovremo considerare l'energia del sistema come compresa in una fascia di larghezza δE intorno al valore nominale E .

Questo aspetto è immediatamente comprensibile nella visione classica, in cui i valori di energia possono variare con continuità, richiede più attenzione nel caso quantistico, dove i valori di energia sono quantizzati. Per un sistema con un elevato numero di costituenti elementari, i livelli possibili di energia totale E sono tra di loro molto vicini (si consideri ad esempio la differenza di energia tra due livelli caratterizzati da $3N - 1$ numeri quantici $n_{i\alpha}$ uguali e il rimanente numero quantico diverso per una unità), per cui anche interazioni molto deboli con l'ambiente sono in grado di modificare l'energia totale del sistema.

Nota: Può essere interessante mettere a confronto la descrizione quantistica di un sistema semplice, come la struttura di un atomo, e di un sistema macroscopico. È relativamente semplice mantenere un atomo in uno stato stazionario della sua struttura elettronica, poiché è possibile far sì che le interazioni dell'atomo con l'ambiente circostante siano deboli rispetto alla distanza in energia tra lo stato fondamentale e i primi livelli eccitati. Per un sistema macroscopico ciò non è mai possibile nella pratica, a causa della vicinanza tra i livelli di energia totale.

12.3.3 Altri esempi

Ci siamo soffermati a lungo sull'esempio particolarmente significativo del gas ideale. Può essere utile considerare qui altri esempi semplici, che verranno analizzati più dettagliatamente in seguito; per questi esempi è rilevante solo l'impostazione quantistica.

Esempio 1: Un sistema è costituito da N oscillatori armonici indipendenti (ad esempio il modello semplificato di Einstein per le vibrazioni atomiche dei solidi cristallini, di cui ci occuperemo più in dettaglio al §13.4). Ci sono $f = N$ gradi di libertà. L'energia dell'oscillatore i -mo è $\epsilon_i = (1/2 + n_i) \hbar\omega$. I livelli di energia non sono degeneri. Il microstato del sistema è noto se sono noti gli N valori n_i ossia la quantità di energia immagazzinata in ciascun oscillatore.

Esempio 2: Un sistema è costituito da N spin indipendenti, con posizioni spaziali fissate. Il singolo spin può assumere due valori, *up* e *down*. Ci sono $f = N$ gradi di libertà. Il microstato del sistema è individuato se sono note le orientazioni di tutti gli N spin.

Gli esempi fin qui considerati si riferiscono a sistemi costituiti da particelle “debolmente interagenti”, per i quali lo stato microscopico dell'intero sistema può essere espresso facilmente in termini degli stati microscopici dei singoli costituenti. Le inevitabili deboli interazioni (ad esempio dovute agli urti tra le molecole di un gas) contribuiscono comunque all'evoluzione dello stato microscopico del sistema. La condizione di debole interazione, che può essere trattata nel caso quantistico con metodi perturbativi, facilita la comprensione dei fondamenti della descrizione statistica ma non è strettamente necessaria. Anche sistemi i cui elementi sono fortemente interagenti sono suscettibili di descrizione statistica, come vedremo in seguito.

12.4 Il ruolo e i metodi della statistica

Scopo della Statistica è collegare le grandezze macroscopiche termodinamiche a proprietà medie degli stati microscopici di un sistema. Lo stato microscopico di un sistema evolve in modo complicato nel tempo. Al passare del tempo, quindi, un sistema, mantenuto in equilibrio in uno stato macroscopico definito, modifica continuamente il suo stato microscopico. Appare naturale quindi, in prima istanza, pensare di collegare le grandezze macroscopiche alle medie delle proprietà microscopiche che variano nel corso del tempo. In altri termini, collegare le grandezze macroscopiche alle *medie temporali* di proprietà microscopiche.

Tuttavia, a causa dell'elevato numero di costituenti elementari del sistema e della complessità delle interazioni tra gli elementi del sistema e tra il sistema e il suo ambiente, è tutt'altro che banale pensare di poter descrivere l'evoluzione temporale del sistema, sia in termini classici, seguendo istante per istante la traiettoria del sistema nel suo spazio delle fasi, che in termini quantistici, seguendo l'evoluzione di uno stato puro del tipo (12.13). In ogni caso, è comunque difficile determinare a priori la durata dell'intervallo temporale sufficientemente lungo da consentire di ottenere delle medie significative.

La soluzione alternativa al problema fu suggerita da G.W. Gibbs, sostituendo le medie temporali con le *medie canoniche*, ossia medie ottenute non osservando il comportamento di un singolo sistema per un tempo sufficientemente lungo, bensì confrontando lo stato istantaneo di un numero estremamente elevato di repliche dello stesso sistema, opportunamente costruito e detto *insieme statistico*.

Gli insiemi statistici

Gli insiemi statistici (in inglese *statistical ensembles*) sono dunque costituiti da un numero estremamente elevato di repliche del sistema in oggetto; tali repliche condividono con il sistema in oggetto le proprietà macroscopiche note (ad esempio l'energia totale o la temperatura) ma differiscono tra loro per lo stato microscopico (ad esempio la distribuzione dell'energia tra i singoli atomi).

Gli insiemi statistici possono venire costruiti in modo differente, a seconda della situazione. Vedremo più in dettaglio i casi rilevanti nel § 12.5. Ci limitiamo qui a considerare le proprietà generali degli insiemi statistici, distinguendo il caso classico dal caso quantistico.

Gli insiemi statistici si prestano a descrivere sia le proprietà dei sistemi in equilibrio macroscopico, ossia in equilibrio termodinamico, che l'evoluzione dei sistemi fuori equilibrio.

Caso classico: la densità nello spazio delle fasi

Per fissare le idee, consideriamo sempre l'esempio del gas mantenuto in un contenitore a volume ed energia totale costanti.

Nel caso classico, come abbiamo visto sopra, lo stato microscopico di un sistema di N particelle è rappresentato da un punto nello spazio delle fasi a $6N$ dimensioni, la cui posizione evolve nel tempo secondo le leggi della dinamica newtoniana. Un insieme statistico è costituito da un numero $\mathcal{N}$ di repliche del sistema in oggetto; la rappresentazione dell'insieme statistico nello spazio delle fasi è pertanto costituita da $\mathcal{N}$ punti indipendenti, ciascuno dei quali rappresenta una replica del sistema e si muove nel tempo secondo le leggi della dinamica newtoniana. È intuitivo che il numero $\mathcal{N}$, seppure arbitrario, deve essere estremamente grande e che l'insieme statistico deve garantire un'equa rappresentanza dei diversi possibili stati microscopici; su questo ultimo punto torneremo in dettaglio più avanti.

Poiché il numero $\mathcal{N}$ di repliche del sistema è arbitrariamente grande, è conveniente utilizzare la notazione continua. Il numero di punti (cioè di sistemi) per unità di volume dello spazio delle fasi è convenientemente rappresentato da una *densità in fase* $\rho(q, p, t)$, dove con (q, p) indichiamo sinteticamente l'insieme di tutte le coordinate e di tutti i momenti delle particelle del sistema e con t il tempo.

Al passare del tempo, i singoli sistemi che compongono l'insieme statistico percorrono differenti traiettorie nello spazio delle fasi a $6N$ dimensioni; corrispondentemente, si modifica nel tempo la densità in fase $\rho(q, p, t)$. Le proprietà della densità $\rho(q, p, t)$ sono stabilite da un importante teorema, il teorema di Liouville, che si basa sulle leggi fondamentali della dinamica newtoniana. La conclusione più importante del teorema di Liouville è che $d\rho/dt = 0$, ossia che la derivata *totale* della densità in fase ρ rispetto al tempo è sempre nulla: la densità in fase rimane costante lungo le traiettorie nello spazio delle fasi; di conseguenza, anche il volume dv occupato ad un certo istante da un numero dN di punti rimane costante man mano che i punti si muovono (si noti che le traiettorie possono progressivamente diversificarsi e il volume dv progressivamente sfilacciarsi mantenendo però inalterato il suo valore totale).

Vogliamo ora fissare l'attenzione sul caso, particolarmente importante per l'interpretazione delle grandezze termodinamiche, che il sistema in oggetto sia in uno stato di *equilibrio macroscopico*. In questo caso, le sue proprietà macroscopiche non cambiano nel tempo; pertanto anche le proprietà dell'insieme statistico non possono modificarsi nel tempo; ciò significa che l'insieme statistico deve essere caratterizzato dalla stazionarietà della densità in fase; in altri termini, la densità in ogni punto dello spazio delle fasi deve essere costante, ovvero deve essere nulla la sua derivata *parziale* rispetto al tempo:

$$\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} = 0 \quad (\text{all'equilibrio}). \quad (12.14)$$

Si possono individuare due soluzioni fisicamente importanti per la condizione di equilibrio (12.14):

1. $\rho(q, p) = \text{costante}$ nella porzione dello spazio delle fasi che soddisfa le condizioni macroscopiche note; è il caso dell'insieme statistico microcanonico, adatto a descrivere sistemi ad energia totale costante;
2. $\rho(q, p) = \rho(\alpha)$, cioè ρ può essere espressa come funzione di α dove α è una costante del moto, tipicamente l'energia; è il caso dell'insieme statistico canonico, adatto a descrivere sistemi mantenuti a temperatura costante.

Le proprietà degli insiemi statistici microcanonico e canonico verranno approfondite della § 12.5 e nei capitoli successivi.

A questo punto, prima di concludere la trattazione del caso classico e di passare al caso quantistico, è bene introdurre una descrizione alternativa. Come abbiamo osservato in precedenza, una determinazione esatta di posizione e velocità delle singole particelle che compongono un sistema

non è possibile nella realtà; l'idea che lo stato istantaneo dell'intero sistema sia rappresentato da un punto ben definito nello spazio delle fasi non ha quindi senso pratico. Per tenere conto di questa indeterminazione, è conveniente suddividere lo spazio delle fasi in elementi di volume δv , la cui estensione (uguale per tutti gli elementi) corrisponde all'incertezza nella determinazione dello stato microscopico. Ai microstati contenuti in un elemento di volume δv dello spazio delle fasi si attribuisce un valore di probabilità $\delta P = \int_{\delta v} \rho(q, p, t) dv$, corrispondente all'integrale della densità in fase ρ sul volume δv . Il passaggio dalla descrizione continua in termini di densità ρ alla descrizione discreta in termini di elementi di volume δv e relative probabilità δP ha un ruolo importante, come vedremo, sia nella definizione statistica classica dell'entropia, sia nel collegamento tra approccio classico ed approccio quantistico.

Caso quantistico: la matrice densità statistica

Nel caso quantistico, come abbiamo visto sopra, un singolo sistema può essere descritto da uno stato stazionario puro del tipo (12.13), sovrapposizione lineare di più autostati dell'energia, convenientemente descritta dall'operatore densità $w = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ che, proiettato sugli autostati dell'energia, dà origine alla matrice densità $w_{mn} = \langle\Phi_n|\Psi\rangle\langle\Psi|\Phi_m\rangle$.

Per un sistema costituito da un gas ideale di N atomi, un singolo autostato $|\Phi_s\rangle$ dell'energia è individuato da un punto del reticolo discreto dei possibili valori (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) in uno spazio astratto $3N$ -dimensionale. Uno stato puro (12.13) è rappresentato da un cluster di punti, ciascun punto pesato da un elemento diagonale della matrice densità $w_s = w_{ss}$. Per effetto delle deboli interazioni tra gli atomi e con le pareti del recipiente, il cluster di punti evolve nel tempo.

Come abbiamo visto, un insieme statistico è costituito da un numero $\mathcal{N}$ di repliche del sistema in oggetto. Nel caso quantistico, la rappresentazione dell'insieme statistico nel reticolo (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) è costituita da $\mathcal{N}$ cluster indipendenti di punti, ciascuno dei quali corrisponde ad uno stato puro (12.13) e si muove nel tempo a seguito delle interazioni tra gli atomi e con le pareti del recipiente. L'insieme statistico è pertanto una miscela di stati puri $|\Psi_k\rangle$, ognuno dei quali caratterizzato da un operatore densità $w_k = |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$ che ne caratterizza la distribuzione sugli autostati dell'energia di cui è combinazione lineare.

Ogni stato puro dell'insieme statistico è caratterizzato da una probabilità P_k (che corrisponde alla probabilità degli elementi di volume δv nello spazio delle fasi del caso classico).

L'insieme statistico viene convenientemente descritto introducendo l'operatore *densità statistica* $\tilde{w}$, definito come la somma delle densità w_k dei singoli stati puri, pesate per le relative probabilità P_k :

$$\tilde{w} = \sum_k p_k w_k = \sum_k P_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|. \quad (12.15)$$

La densità statistica così definita tiene conto di due effetti probabilistici ben differenti, quello intrinseco alla teoria quantistica e quello dovuto alla miscela statistica; i due contributi sono nella pratica indistinguibili, anche se corrispondono a due effetti intrinsecamente diversi: lo stato puro è una combinazione lineare di autostati, quindi soggetto a interferenza, l'insieme statistico è una semplice miscela di stati puri.

Il valore di attesa di una grandezza osservabile A può essere espresso in funzione degli elementi di matrice dell'operatore densità statistica, ossia in funzione degli elementi della *matrice densità statistica*:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_k p_k \sum_{mn} (c_k)_m (c_k)_n^* A_{nm} = \sum_k p_k \sum_{mn} \langle\phi_m|w_k|\phi_n\rangle \langle\phi_n|A|\phi_m\rangle \\ &= \sum_m \langle\phi_m|\tilde{w}A|\phi_m\rangle = \text{Tr}(\tilde{w}A). \end{aligned} \quad (12.16)$$

Il valore d'attesa di un'osservabile A è quindi dato dalla traccia (somma degli elementi diagonali) del prodotto delle due matrici rappresentative di $\tilde{w}$ e A nella base $|\phi_n\rangle$.

È facile verificare che $\text{Tr}(\tilde{w}) = 1$.

12.5 Insiemi statistici

Come abbiamo visto sopra, i metodi della Meccanica statistica si basano sulla considerazione di insiemi statistici, ossia collezioni di sistemi che condividono le stesse proprietà macroscopiche ma differiscono per la struttura a livello microscopico.

Gli insiemi statistici possono venire costruiti in modo differente, a seconda delle condizioni al contorno imposte al sistema in oggetto.

12.5.1 Insiemi statistici per sistemi in equilibrio

Elenchiamo qui i tre principali insiemi statistici utilizzati per studiare le proprietà di sistemi in condizioni di equilibrio.

Insieme statistico microcanonico

L'insieme statistico microcanonico è costituito da repliche di *sistemi isolati*, con energia costante $E \pm \delta E$; l'incertezza δE serve a tener conto delle inevitabili interazioni del sistema con l'ambiente. La costruzione dell'insieme microcanonico si basa su un postulato fondamentale, ossia l'ipotesi di *uguale probabilità a priori* di tutti i microstati, ossia dell'equiprobabilità dei singoli sistemi che lo compongono. La legittimità di tale postulato fondamentale è giustificata essenzialmente dalla validità delle previsioni che ne derivano.

- Nel caso classico, l'insieme microcanonico è rappresentato da un insieme di punti nello spazio delle fasi, raggruppato in una fascia corrispondente ai valori di energia compresi tra E ed $E + \delta E$. L'uguale probabilità a priori implica che la densità in fase $\rho(q, p)$ è uniforme nella fascia di energia consentita.
- Nel caso quantistico, l'insieme microcanonico è rappresentato da un insieme di punti nello spazio scandito dai valori dei numeri quantici che individuano gli autostati dell'energia. Ad ognuno di tali punti corrisponde la stessa probabilità P_k .

L'insieme microcanonico, di cui ci occuperemo in modo più approfondito nel Capitolo 13, è l'equivalente statistico della rappresentazione dell'entropia nella Termodinamica macroscopica (Cap. 5). L'insieme microcanonico è molto importante dal punto di vista di principio, in quanto consente di ottenere la semplice relazione di Boltzmann (13.9) tra entropia e numero di microstati. Ha tuttavia scarso interesse dal punto di vista pratico, sia per la difficoltà del calcolo dei microstati in sistemi non troppo semplici, sia perché raramente in pratica ci si occupa di sistemi isolati.

Insieme statistico canonico

L'insieme statistico canonico è costituito da sistemi a volume costante, mantenuti a contatto con un serbatoio termico che consente lo scambio di energia E tra sistema e ambiente; l'insieme canonico è quindi connesso alla nozione di equilibrio termico e alla definizione statistica di temperatura.

L'insieme canonico, di cui ci occuperemo in modo più approfondito nel Capitolo 14, è l'equivalente statistico della rappresentazione di Helmholtz nella termodinamica macroscopica. La densità in fase (nel caso classico) e la probabilità dei microstati (nel caso quantistico) non sono uniformi, ma rispondono ad una ben definita distribuzione in funzione dell'energia, la cosiddetta distribuzione canonica.

Come vedremo nel Capitolo 15, dallo studio dell'insieme statistico canonico si possono ricavare tutte le leggi della Termodinamica macroscopica relative a sistemi chiusi con numero costante di costituenti elementari. Vedremo anche che per sistemi costituiti da un numero elevato di elementi la distribuzione in energia è molto piccata intorno al valore medio, per cui la distribuzione canonica è in grado di descrivere anche i sistemi praticamente isolati.

Insieme statistico grancanonico

L'insieme statistico grancanonico è costituito da sistemi a volume costante, a contatto con un serbatoio che consente scambio di energia e materia; l'insieme grancanonico è connesso alla definizione

del potenziale chimico (oltre che della temperatura). Nel seguito non ci occuperemo del sistema grancanonico.

12.5.2 Il problema ergodico

Il metodo degli insiemi statistici, sviluppato da J. W. Gibbs alla fine dell'800, si è rivelato particolarmente potente per lo sviluppo della Meccanica statistica e della Termodinamica statistica. Le grandezze macroscopiche sono ottenute come medie su tutti i sistemi che compongono un insieme statistico (*medie canoniche*), calcolate nel medesimo istante.

Agli albori della Meccanica statistica, L. Boltzmann aveva invece fissato l'attenzione sull'evoluzione temporale di un singolo sistema. In questa prospettiva, le grandezze macroscopiche sono ottenute come *medie temporali* sugli stati microscopici di un unico sistema, calcolate su tempi sufficientemente lunghi.

L'equivalenza dei due approcci, ossia l'equivalenza di medie temporali e medie canoniche è tutt'altro che scontata. Il suo studio va sotto il nome di *problema ergodico*. Per ulteriori approfondimenti, rimandiamo alla letteratura specializzata.

Capitolo 13

Insieme microcanonico. Entropia

In questo capitolo ci occupiamo della statistica dei sistemi termodinamici isolati. Per farlo, considereremo l'insieme statistico micro-canónico, costituito da un numero $\mathcal{N}$ estremamente grande di repliche di un sistema isolato.

Inizieremo enunciando il postulato fondamentale dell'equi-probabilità dei micro-stati per un sistema che si trovi all'equilibrio macroscopico (§ 13.1). In analogia con la procedura utilizzata nel Cap. 5 per introdurre la Termodinamica macroscopia dell'equilibrio e le proprietà dell'entropia, analizzeremo poi i processi termodinamici innescati da operazioni termodinamiche di rimozione di vincoli interni al sistema. Considerazioni sul rapporto tra il numero di micro-stati negli stati di equilibrio vincolato iniziale e di equilibrio non vincolato finale consentono di enunciare la fondamentale relazione che collega l'entropia al numero di micro-stati per un sistema isolato all'equilibrio.

Dopo qualche esempio di conteggio del numero di micro-stati in sistemi particolarmente semplici, concluderemo il capitolo con alcune considerazioni sulla descrizione microscopica dei processi che collegano due stati iniziale e finale di equilibrio.

13.1 Postulato dell'equi-probabilità dei micro-stati

Variabilità dei micro-stati

In linea di principio, un sistema isolato è caratterizzato da un valore costante di energia totale E . In realtà, come abbiamo visto al § 12.3, le inevitabili interazioni del sistema con il suo ambiente fanno sì che il valore dell'energia debba essere considerato fluttuante entro una fascia δE intorno al valore E , ovviamente con $\delta E \ll E$.

Sempre al § 12.3 abbiamo visto che i costituenti elementari di un sistema macroscopico (le “particelle”) interagiscono tra di loro, e tale interazione, seppur debole, non può essere eliminata.

Questi due fattori (le interazioni interne ed esterne al sistema) provocano una continua variazione nel tempo dei micro-stati che realizzano un dato macro-stato.

Come abbiamo anticipato nei § 12.4 e 12.5, anziché seguire l'evoluzione temporale dei micro-stati di un singolo sistema isolato, è più conveniente considerare in termini astratti un insieme costituito da un numero molto elevato $\mathcal{N}$ (al limite infinito) di repliche indipendenti del sistema isolato e collegare le proprietà termodinamiche del sistema alle proprietà microscopiche mediate sull'insieme statistico. Come abbiamo già visto, l'insieme statistico relativo ad un sistema isolato viene detto insieme micro-canónico.

Descrizione quantistica dei micro-stati

Per individuare ed eventualmente contare i micro-stati che realizzano un determinato macro-stato di un sistema isolato, è conveniente ricorrere ad un approccio quantistico di tipo perturbativo. La funzione hamiltoniana del sistema viene espressa come

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (13.1)$$

dove:

$\mathcal{H}_0$ è il termine imperturbato, che tiene conto delle caratteristiche quantitativamente più importanti, tipicamente il comportamento delle particelle considerate come indipendenti in un sistema ad energia totale costante E ,

$\mathcal{H}_1$ è il termine perturbativo che tiene conto delle deboli interazioni tra i costituenti del sistema e con l'ambiente circostante.

Esempio 1: Per un gas diluito, $\mathcal{H}_0$ è un termine puramente cinetico, somma dei termini cinetici dei singoli atomi, e corrisponde all'approssimazione del gas ideale. $\mathcal{H}_1$ descrive la (debole) interazione tra le molecole e con le pareti del recipiente.

Esempio 2: Consideriamo un cristallo e cerchiamo di descrivere le vibrazioni degli atomi intorno alle loro posizioni di equilibrio. In questo caso le energie di interazione tra gli atomi non sono trascurabili rispetto alle energie cinetiche dei singoli atomi. Nell'ambito dell'approssimazione armonica (in cui si considerano solo i termini quadratici nell'Hamiltoniano) è però possibile esprimere la dinamica del sistema in termini di vibrazioni collettive degli atomi, dette modi normali. I modi normali possono essere considerati come “particelle” indipendenti, obbedienti ad un'Hamiltoniano $\mathcal{H}_0$; il termine $\mathcal{H}_1$ della (13.1) descrive le deboli interazioni tra modi normali.

Consideriamo come possibili *stati microscopici* del sistema gli autostati dell'Hamiltoniano imperturbato $\mathcal{H}_0$, corrispondenti all'energia totale E , che designeremo con gli indici $r, s, \dots$

Esempio 1: Nel caso del gas ideale, i diversi micro-stati si distinguono per i diversi modi in cui l'energia totale E si distribuisce sui singoli atomi e, per ogni singolo atomo, per i diversi possibili valori delle componenti del momento lineare.

Esempio 2: Nel caso di un cristallo armonico, i diversi micro-stati si distinguono per i diversi modi in cui l'energia totale E si distribuisce tra i diversi modi normali.

L'effetto delle deboli interazioni tra i componenti elementari del sistema e tra sistema e ambiente, descritte dal termine $\mathcal{H}_1 \neq 0$ dell'Hamiltoniano, provocano continue transizioni tra i diversi autostati di $\mathcal{H}_0$, $r \rightarrow s$. Il sistema assume, nel tempo, diversi stati microscopici. Questo comportamento corrisponde al fatto che nell'insieme statistico micro-canonico (indipendente dal tempo) i diversi sistemi che lo compongono si trovano in differenti stati $r, s, \dots$, che chiameremo microstati.

Probabilità dei microstati

A questo punto è necessario introdurre il concetto di probabilità dei micro-stati.

Indichiamo con P_r la probabilità dell'autostato r dell'Hamiltoniano imperturbato $\mathcal{H}_0$, che rappresenta uno dei possibili micro-stati del sistema.

Nell'insieme statistico micro-canonico la probabilità P_r è calcolata come rapporto tra il numero $\mathcal{N}_r$ di sistemi in cui si realizza il microstato r e il numero totale $\mathcal{N}$ di sistemi che costituiscono l'insieme micro-canonico:

$$P_r = \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} = \frac{\text{numero di sistemi nello stato } r}{\text{numero totale di sistemi}} \quad (13.2)$$

Ovviamente, sommando su tutti i possibili micro-stati del sistema, si deve avere

$$\sum_r P_r = 1. \quad (13.3)$$

Nota: L'insieme micro-canonico consente di considerare tutti i possibili micro-stati di un sistema ad un medesimo istante t . È quindi in linea di principio possibile seguire l'evoluzione di un sistema che modifica nel tempo i valori delle diverse probabilità P_r dei micro-stati, ad esempio quando il sistema passa da uno stato di non-equilibrio ad uno stato di equilibrio. Ciò non sarebbe possibile utilizzando in una trattazione basata sulla media temporale di un singolo sistema.

Postulato dell'equiprobabilità

In uno stato qualsiasi del sistema (di equilibrio o di non equilibrio) le probabilità P_r possono assumere valori qualsiasi. Ci si aspetta comunque che le probabilità P_r possano dipendere dal tempo solo in condizioni di non equilibrio (questa affermazione sarà giustificata al § 13.5), per cui la condizione di normalizzazione (13.3) può essere meglio specificata:

$$\sum_r P_r = 1 \quad \text{in equilibrio}; \quad \sum_r P_r(t) = 1 \quad \text{fuori equilibrio}. \quad (13.4)$$

Fissiamo ora l'attenzione sui sistemi in equilibrio.

In un sistema in equilibrio sembra ragionevole ritenere che i diversi micro-stati possibili siano tra di loro equivalenti; in altri termini, non c'è motivo di ritenere che alcuni micro-stati possano avere un peso maggiore di altri.

Questa considerazione qualitativa ha portato ad enunciare il postulato fondamentale della termodinamica statistica:

In un insieme statistico micro-canonical, costituito da $\mathcal{N}$ sistemi isolati in equilibrio termodinamico, per $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ la frequenza di ogni microstato è uguale a quella di qualsiasi altro microstato.

In condizioni di equilibrio, quindi, i micro-stati sono tutti equi-probabili:

$$P_r = P_s = \text{costante} \quad (\forall r, s) \quad [\text{sistema isolato in equilibrio}] \quad (13.5)$$

Se Ω è il numero totale di micro-stati a disposizione del sistema, l'equiprobabilità in condizioni di equilibrio consente di riscrivere la condizione di normalizzazione (13.4)

$$1 = \sum_r P_r = \Omega P_r, \quad \text{per cui} \quad P_r = \frac{1}{\Omega}. \quad (13.6)$$

La validità del postulato fondamentale di equiprobabilità dei micro-stati per i sistemi isolati in equilibrio è basata sulla verifica delle sue conseguenze, in particolare sulla possibilità di riprodurre le leggi della Termodinamica macroscopica.

Gli stati di non-equilibrio corrispondono alla mancanza di equiprobabilità dei micro-stati.

Tempo di rilassamento

Come abbiamo visto studiando la Termodinamica macroscopica nelle Parti I e II, i sistemi termodinamici hanno la tendenza a passare spontaneamente da stati di non equilibrio allo stato di equilibrio.

Questa tendenza trova corrispondenza nella Termodinamica statistica. In questa Parte III ci occuperemo prevalentemente della descrizione degli stati di equilibrio. Accenneremo comunque all'evoluzione statistica dei sistemi fuori equilibrio nel § 13.5.

Ci limitiamo qui a ricordare che la durata della transizione da uno stato di non-equilibrio allo stato di equilibrio di un sistema isolato è misurata dal *tempo di rilassamento* τ . I tempi di rilassamento possono variare di molti ordini di grandezza a seconda del tipo di sistema: sono molto brevi per l'espansione libera di un gas, possono essere molto lunghi per la deformazione plastica di un solido. Il tipo di descrizione dei fenomeni dipende dalla relazione tra tempo di rilassamento τ e tempo di osservazione sperimentale t_{exp} :

- a) se $\tau \ll t_{\text{exp}}$, il sistema raggiunge molto velocemente l'equilibrio, e si possono tranquillamente utilizzare gli strumenti della statistica dell'equilibrio;
- b) se $\tau \gg t_{\text{exp}}$, il processo è molto lento e, durante il tempo di osservazione relativamente breve, può essere ugualmente possibile utilizzare gli strumenti della statistica dell'equilibrio;
- c) se $\tau \simeq t_{\text{exp}}$, è necessario ricorrere a metodi di tipo cinetico.

13.2 Processi termodinamici in sistemi isolati

Nel precedente § 13.1 abbiamo cercato di chiarire la natura dei micro-stati facendo riferimento agli auto-stati di un'hamiltoniana imperturbata $\mathcal{H}_0$. Per un sistema finito il numero Ω di auto-stati è finito e ogni auto-stato può essere individuato da un indice discreto $r, s, \dots$.

Vogliamo ora cercare un collegamento diretto tra la descrizione microscopica e la descrizione macroscopica. Si tratta cioè di dare un'interpretazione del Secondo Principio, e quindi della grandezza macroscopica entropia, in termini di conteggio dei micro-stati.

Allo scopo, affrontiamo nuovamente il problema che avevamo introdotto in termini macroscopici al § 5.2 chiamandolo “problema fondamentale”. Consideriamo cioè un sistema in uno stato iniziale di equilibrio vincolato, rimuoviamo i vincoli e attendiamo che si ristabilisca una nuova condizione di equilibrio non vincolato. Il problema fondamentale è stabilire le proprietà dello stato di equilibrio libero finale in relazione alle proprietà dello stato di equilibrio vincolato iniziale.

Nel § 5.2 l'analisi del problema fondamentale da un punto di vista macroscopico ha condotto a stabilire il postulato dell'aumento dell'entropia nei sistemi isolati. Affrontiamo ora il problema fondamentale dal punto di vista dell'analisi in termini di micro-stati.

Processi termodinamici e stati del sistema

Per semplicità consideriamo il caso di un sistema isolato suddiviso in due soli sottosistemi da un vincolo interno. Per fissare le idee, possiamo pensare ad un recipiente diviso in due parti da una parete rigida e impermeabile e supporre che entrambe le parti, 1 e 2, siano riempite con un gas diluito alla medesima pressione.

La descrizione statistica sarà fatta per mezzo di un *insieme statistico microcanonico*, costituito da $\mathcal{N}$ repliche del sistema isolato in questione.

Nello *stato iniziale* di equilibrio vincolato, lo stato macroscopico del sottosistema 1 corrisponde a Ω_1 microstati possibili, compatibili con i vincoli, lo stato macroscopico del sottosistema 2 corrisponde a Ω_2 microstati. Globalmente, l'intero sistema ha a disposizione

$$\Omega_i = \Omega_1 \Omega_2 \quad (13.7)$$

microstati (autostati di $\mathcal{H}_0$) compatibili con i vincoli. Poiché lo stato è di equilibrio, i microstati sono equiprobabili, a norma del postulato fondamentale. Ciò significa che, nell'insieme statistico microcanonico, ogni microstato possibile è realizzato da un uguale numero di sistemi.

La *rimozione del vincolo* mette a disposizione del sistema un maggiore numero di microstati: $\Omega_f \gg \Omega_i$. Immediatamente dopo la rimozione del vincolo, tuttavia, ancora solo Ω_i microstati sono realizzati. In altri termini, non tutti i microstati a disposizione del sistema sono realizzati con uguale probabilità: siamo in un macrostato di *non equilibrio*. Ciò significa che, nell'insieme statistico microcanonico, microstati diversi sono realizzati da un numero diverso di sistemi.

Le interazioni tra i costituenti del sistema e con l'ambiente circostante (termine $\mathcal{H}_1$ dell'hamiltoniana) provocano continue transizioni tra i diversi microstati accessibili. Attraverso tale meccanismo, le probabilità di tutti gli Ω_f microstati accessibili tendono progressivamente ad equilibrarsi, fino a raggiungere (con un tempo di rilassamento τ) uno stato finale di equilibrio.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Stato iniziale} \\ \text{(equilibrio vincolato)} \\ \\ \Omega_i \text{ stati} \\ \text{equiprobabili} \end{array} \right] \xRightarrow{\text{rimozione vincolo}} \left[\begin{array}{c} \text{Stato di} \\ \text{non equilibrio} \\ \\ \Omega_f \gg \Omega_i \text{ stati} \\ \text{non equiprobabili} \end{array} \right] \xRightarrow{\tau} \left[\begin{array}{c} \text{Stato finale} \\ \text{(equilibrio)} \\ \\ \Omega_f \text{ stati} \\ \text{equiprobabili} \end{array} \right]$$

Abbiamo considerato il caso particolare di rimozione di un vincolo in un recipiente completamente riempito di gas. Ovviamente si possono considerare molti casi differenti che portano alla stessa conclusione: il passaggio da una situazione di equilibrio vincolato ad una situazione di equilibrio non vincolato comporta un aumento del numero di micro-stati a disposizione del sistema:

$$\Omega_f \gg \Omega_i. \quad (13.8)$$

Esempio 1: Espansione libera di un gas. Consideriamo un recipiente diviso in due parti uguali, A e B . Inizialmente la parte A è occupata da $N = 10^{23}$ molecole di un gas, la parte B è vuota. Il macrostato corrisponde a Ω_i microstati. La parete viene rimossa e il gas diffonde nella parte B . Ogni molecola può ora trovarsi con uguale probabilità nella parte A o nella parte B : ad ogni microstato iniziale corrispondono 2^N microstati finali (2 per molecola). Il numero totale di microstati finali è $\Omega_f = 2^N \Omega_i$. La probabilità che, nello stato macroscopico finale, si realizzi un microstato corrispondente al macrostato iniziale (cioè con tutte le molecole concentrate nella regione A) è $P = 0.5^N = \Omega_i / \Omega_f$.

Esempio 2: Rimozione di un vincolo adiabatico tra le due parti del sistema. Consideriamo un recipiente diviso in due parti A e B da una parete adiabatica. Inizialmente le due parti sono occupate da un gas a diverse temperature, T_A e T_B . Il macrostato si può realizzare in $\Omega_i = \Omega_A \Omega_B$ differenti microstati, corrispondenti ai diversi modi in cui le energie E_A e E_B dei due sottosistemi si possono ripartire tra gli atomi. Il vincolo di adiabaticità viene rimosso e i due sottosistemi termalizzano alla stessa temperatura. L'energia totale $E_A + E_B$ si può ora ripartire tra gli atomi dei due sottosistemi in un numero di modi $\Omega_f \gg \Omega_i$. Contrariamente all'esempio precedente, non è banale in questo caso calcolare il rapporto Ω_f / Ω_i .

13.3 Entropia

Le conclusioni del precedente § 13.2 ci consentono di stabilire una semplice connessione tra numero di microstati ed entropia per i sistemi isolati all'equilibrio.

Consideriamo ancora il processo termodinamico innescato dalla rimozione di un vincolo in un sistema composto da due sottosistemi e confrontiamo la descrizione macroscopica con quella statistica.

La descrizione macroscopica è fatta in termini di *entropia* S (§ 5.2).

La descrizione statistica è fatta in termini di *numero* Ω di *microstati*.

Schematicamente:

	Stato iniziale		Stato finale
MACRO	$S_i = S_1 + S_2$	processo irrev. $\implies$	$S_f > S_i$
MICRO	$\Omega_i = \Omega_1 \Omega_2$		$\Omega_f > \Omega_i$

Sia S che Ω possono essere espressi in funzione dei parametri macroscopici che descrivono lo stato del sistema, ad esempio (U, V, n_i) .

Dallo schema precedente si traggono due importanti informazioni:

- in un sistema composito, le entropie dei componenti si sommano, i numeri di microstati si moltiplicano;
- un processo irreversibile provoca un aumento sia dell'entropia che del numero di microstati.

Queste osservazioni suggeriscono che sia possibile stabilire una connessione tra l'entropia S e il numero di microstati Ω .

Definizione di Boltzmann dell'entropia

La connessione tra entropia e numero di microstati fu suggerita da L. Boltzmann nella seconda metà dell'800. Per un *sistema isolato all'equilibrio*, l'entropia è legata al numero di micro-stati dalla relazione

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (13.9)$$

L'equazione (13.9) trasforma i prodotti $\Omega_1 \Omega_2$ in somme $S_1 + S_2$. La grandezza S così definita è positiva, additiva e cresce nei processi termodinamici dei sistemi isolati.

La costante k_B , detta *costante di Boltzmann*, serve per collegare il logaritmo di un numero puro (Ω) con una grandezza (l'entropia S) precedentemente definita in termini di rapporto tra energia e temperatura. Il suo valore approssimato è $k_B \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \simeq 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$.

Analizziamo più in dettaglio la (13.9).

- a) La definizione di Boltzmann consente di attribuire all'entropia un significato intuitivamente accessibile, almeno per i sistemi isolati in condizioni di equilibrio. È un notevole passo in avanti rispetto alla definizione di Clausius (Cap. 4) e alle assunzioni assiomatiche del Cap. 5
- b) Anche il principio di aumento dell'entropia nelle trasformazioni irreversibili che avvengono nei sistemi isolati diviene intuitivamente più comprensibile.
- c) Se il numero Ω di microstati può essere determinato univocamente, la definizione di Boltzmann (13.9) consente di attribuire all'entropia S un valore assoluto; scompare quindi la costante additiva arbitraria della Termodinamica macroscopica. Approfondiremo l'argomento al § 13.4, confrontando la descrizione classica e quantistica di un gas diluito.
- d) Evidentemente $\Omega \geq 1$, per cui $S \geq 0$. L'entropia non può assumere valori negativi.

Dal punto di vista operativo il calcolo del numero Ω di microstati è generalmente tutt'altro che semplice (approfondiremo l'argomento al § 13.4). Per questo motivo nella pratica è molto più importante lo studio della distribuzione canonica, che si riferisce a sistemi a volume costante mantenuti a contatto termico con un serbatoio (Cap. 14 e 15).

Reversibilità e irreversibilità

In un sistema isolato, i processi spontanei che collegano due stati di equilibrio (processi tipicamente innescati dalla rimozione di un vincolo) sono intrinsecamente irreversibili.

Macroscopicamente, una trasformazione irreversibile in un sistema isolato comporta un aumento di entropia S . Dal punto di vista statistico, una trasformazione irreversibile in un sistema isolato comporta un aumento del numero di microstati Ω .

L'equazione di Boltzmann (13.9) consente di mettere in relazione la descrizione macroscopica con quella microscopica.

Esempio: Riprendiamo in considerazione l'espansione libera di 1 mol di gas ideale dal volume V al volume $2V$. Sappiamo che macroscopicamente $\Delta S = R \ln 2$. Usiamo la definizione statistica (13.9) dell'entropia:

$$\Delta S = S_f - S_i = k_B (\ln \Omega_f - \ln \Omega_i) = k_B \ln (\Omega_f / \Omega_i). \quad (13.10)$$

Calcoliamo $\Omega_f / \Omega_i = 2^{N_A}$, con N_A numero di Avogadro (ogni molecola ha il doppio di stati a disposizione). Pertanto

$$\Delta S = k_B \ln 2^{N_A} = k_B N_A \ln 2 \quad \Rightarrow \quad k_B N_A = R, \quad (13.11)$$

dove R è la costante universale dei gas e N_A è il numero di Avogadro.

Un processo perfettamente *reversibile* in un sistema isolato dovrebbe avvenire mantenendo costante il valore dell'entropia S . Dal punto di vista statistico, un processo reversibile richiederebbe che il numero Ω di microstati accessibili al sistema rimanesse costante e che i microstati rimanessero equi-probabili. Non è peraltro facile immaginare la realizzazione di un processo reversibile in un sistema perfettamente isolato.

Considerazioni metrologiche

Come è noto, il Sistema Internazionale di unità di misura (SI) si basa su sette grandezze fondamentali (intervallo di tempo, lunghezza, massa, temperatura, quantità di sostanza, intensità di corrente elettrica, intensità luminosa).

Nel 2018 la 26a Conferenza Generale dei Pesi e Misure (C.G.P.M) ha ridefinito le unità di misura delle sette grandezze fondamentali, riferendo i loro valori a sette costanti fondamentali assunte come esatte. Le nuove definizioni sono entrate in vigore nel maggio 2019.

Tra le sette costanti fondamentali figurano anche la costante di Boltzmann, il cui valore esatto è

$$k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (13.12)$$

e il numero di Avogadro, il cui valore esatto è

$$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \quad (13.13)$$

Anche la costante universale dei gas, $R = k_B N_A$ ha quindi ora un valore esatto. Inoltre, la definizione del Kelvin, unità di misura della temperatura, fa ora riferimento al valore della costante di Boltzmann.

Conseguenze dell'incertezza sull'energia

Abbiamo osservato in precedenza (§ 12.3) che l'energia di un sistema isolato è inevitabilmente soggetta a fluttuazioni dovute all'interazione del sistema con il suo ambiente, per cui al valore nominale E va attribuita un'indeterminazione δE .

Nelle considerazioni dei § 13.2 e 13.3 non ci siamo però finora preoccupati dell'indeterminazione δE , ed abbiamo proceduto come se E fosse perfettamente costante.

Vogliamo ora mostrare che questa procedura non ha condotto a errori degni di nota; in altri termini, vogliamo mostrare che l'entità di δE influisce in modo del tutto trascurabile sul numero Ω di micro-stati e quindi sull'entropia S .

Indichiamo con E l'energia totale del sistema misurata rispetto al valore più basso possibile, cioè quello dello stato fondamentale quantistico, e con f il numero di gradi di libertà del sistema, per cui lo stato del sistema è individuato dal valore di f numeri quantici. Si può dimostrare [si veda ad esempio Reif pag. 61] che il numero di stati ω cresce in ordine di grandezza proporzionalmente alla potenza f -ma dell'energia totale, $\Omega \simeq E^f$. (L'energia totale E è la somma di f termini corrispondenti all'energia immagazzinata nei singoli gradi di libertà; aumentando E , aumenta proporzionalmente a E^f il numero di modi in cui l'energia si distribuisce sui diversi gradi di libertà).

L'indeterminazione δE è in genere molto piccola rispetto ad E , sebbene possa essere grande rispetto alla spaziatura dei livelli di energia del sistema. Pertanto, se indichiamo con $\omega(E) = d\Omega/dE$ la *densità degli stati* del sistema in corrispondenza del valore E di energia, il numero di micro-stati del sistema in un intervallo di energia δE intorno al valore E può essere espresso come

$$\Omega(E) = \omega(E) \delta E. \quad (13.14)$$

Consideriamo due possibili diversi valori di indeterminazione, δE e $\delta' E$. In corrispondenza

$$\Omega(E) = \omega(E) \delta E; \quad \Omega'(E) = \omega(E) \delta' E; \quad \Rightarrow \quad \Omega' = \Omega \frac{\delta' E}{\delta E}. \quad (13.15)$$

Poiché l'entropia S dipende dal logaritmo di Ω ,

$$\ln \Omega' = \ln \Omega + \ln \frac{\delta' E}{\delta E} \simeq f \ln E + \ln \frac{\delta' E}{\delta E}. \quad (13.16)$$

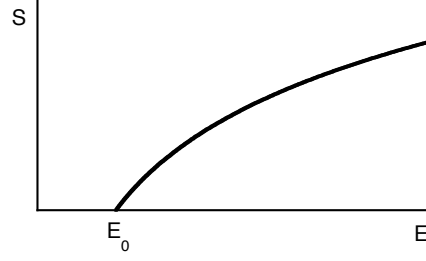
Il numero di gradi di libertà f è generalmente molto elevato (dell'ordine di 10^{23}); al confronto il secondo termine $\ln(\delta' E/\delta E)$ è trascurabile, per cui il valore di entropia S può essere considerato essenzialmente indipendente dal valore di δE .

Entropia in funzione dell'energia

Il numero di micro-stati cresce come $\Omega(E) \propto E^f$, dove f è il numero di gradi di libertà, se l'energia del sistema non è troppo bassa. Pertanto quando l'energia è elevata $S = k_B \ln \Omega \simeq k_B f \ln E$.

Nella descrizione quantistica, l'energia di un sistema isolato ha un limite inferiore E_0 , corrispondente all'energia dello *stato fondamentale*.

Figura 13.1: Dipendenza dell'entropia dall'energia.



Quando l'energia del sistema si avvicina all'energia dello stato fondamentale E_0 , il numero Ω di microstati si riduce considerevolmente, e S diviene trascurabilmente piccola, $S \rightarrow 0$. L'argomento verrà ripreso più avanti, in connessione con il Terzo Principio della Termodinamica (Cap. 20).

L'andamento dell'entropia in funzione dell'energia è riprodotto nella Fig. 13.1, che può essere utilmente confrontata con la Fig. 5.3 del Cap. 5.

Esempio: Riprendiamo l'esempio 1 fatto al termine del § 12.3. Un sistema è costituito da N oscillatori armonici indipendenti. L'energia dell'oscillatore i -mo è $\epsilon_i = (1/2 + n_i) \hbar\omega$. I livelli di energia non sono degeneri. Lo stato fondamentale si ha quando tutti gli oscillatori hanno la minima energia $\epsilon_0 = (1/2) \hbar\omega$. L'energia totale è $E_0 = N\epsilon_0$. Lo stato macroscopico si può realizzare in un solo modo, per cui $\Omega = 1$ e $S = 0$.

13.4 Calcolo dei microstati

Vogliamo ora fare alcuni esempi significativi di calcolo dei microstati in un sistema isolato. È bene tener presente fin d'ora che tale calcolo può essere fatto ragionevolmente solo per sistemi particolarmente semplici.

13.4.1 Esempio 1: Gas diluito

Consideriamo come primo esempio un gas diluito, per il quale l'hamiltoniano imperturbato $\mathcal{H}_0$ descrive il comportamento del gas ideale, la perturbazione $\mathcal{H}_1$ è responsabile delle deboli interazioni che garantiscono il raggiungimento di uno stato di equilibrio.

L'esempio consente di confrontare la descrizione classica con la descrizione quantistica e in particolare mette in evidenza le difficoltà di calcolo del numero di micro-stati Ω nell'approccio classico.

Spazio delle fasi classico

Come abbiamo già accennato al § 12.2, lo stato di una particella è individuato, in Fisica classica, da un punto nello spazio astratto delle fasi, scandito dalle coordinate q e dai momenti lineari p .

Per un insieme di N particelle non interagenti contenute in un volume reale V (§ 12.3), l'energia totale (puramente cinetica) è

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \quad (13.17)$$

dove l'indice i numera le $3N$ componenti dei momenti. Consideriamo anche un'indeterminazione $\pm\delta E$ dovuta alla debole interazione del sistema con l'ambiente circostante.

Lo spazio delle fasi ha $6N$ dimensioni. Il numero Ω di microstati è proporzionale al volume nello spazio delle fasi V_{fasi} corrispondente ai valori di energia inclusi nella fascia $E \pm \delta E$:

$$\Omega(E) \propto V_{\text{fasi}} = \int_{E-\delta E}^{E+\delta E} \underbrace{(dq_1, dq_2, \dots, dq_{3N})}_{V^N} (dp_1, dp_2, \dots, dp_{3N}) \quad (13.18)$$

Nell'integrale della (13.18) si sono separati i due sottospazi delle coordinate e dei momenti. Poiché ogni particella può occupare qualsiasi posizione nello spazio reale, il volume del sottospazio delle coordinate nello spazio delle fasi è pari a V^N .

Nel sottospazio dei momenti il sistema ha $f = 3N$ gradi di libertà con il vincolo dell'energia costante. Gli stati con energia inclusa nella fascia $E \pm \delta E$ rappresentano un guscio ipersferico di raggio $r = \sqrt{2mE}$ e spessore $2\delta E$ nel sottospazio dei momenti. L'area della superficie è proporzionale a $r^{f-1} = (2mE)^{(f-1)/2}$. Il volume dello spazio delle fasi è pertanto

$$V_{\text{fasi}} \propto V^N (2mE)^{(f-1)/2} \delta E \propto E^{f/2} \delta E. \quad (13.19)$$

Gas ideale classico

Consideriamo un gas ideale monoatomico costituito da N atomi nel volume reale V . Indichiamo sinteticamente con $(\Delta q \Delta p)_{\delta E}$ il volume V_{fasi} dello spazio delle fasi contenente gli stati di energia $E \pm \delta E$.

Il numero di microstati Ω contenuto in V_{fasi} può essere contato solo una volta che sia stata definita un'unità di misura del volume nello spazio delle fasi. Classicamente tale unità di misura è del tutto arbitraria. Per comodità la indichiamo con C^{3N} , dove C^{3N} ha le dimensioni di $\Delta q \Delta p$. Il numero di microstati e l'entropia sono rispettivamente, tenuto conto della (13.9),

$$\Omega = \frac{(\Delta q \Delta p)_{\delta E}}{C^{3N}}, \quad S = k_B \ln \frac{(\Delta q \Delta p)_{\delta E}}{C^{3N}}. \quad (13.20)$$

Classicamente pertanto il numero di microstati Ω è definito a meno di un fattore arbitrario, l'unità di misura C^{3N} . Corrispondentemente, l'entropia S rimane definita a meno di una costante additiva arbitraria.

Gas ideale quantistico

Abbiamo visto nel Cap. 12 come per un gas racchiuso in un volume finito sia possibile definire gli autostati discreti dell'hamiltoniano imperturbato $\mathcal{H}_0$, e sia quindi possibile attribuire in modo univoco un valore al numero di micro-stati Ω . Nel caso quantistico quindi l'entropia è definita in modo assoluto, senza costanti additive arbitrarie.

Può essere comunque interessante vedere come allo stesso risultato si può pervenire a partire dallo spazio delle fasi classico. In meccanica quantistica, il principio di indeterminazione $\delta q \delta p \geq h$, dove h è la costante di Planck, impone un limite inferiore al minimo volume distinguibile nello spazio delle fasi. Si può pertanto rimuovere l'arbitrarietà dell'unità di misura del volume nello spazio delle fasi classico imponendo:

$$C^{3N} = \begin{cases} h^{3N} & \text{per particelle distinguibili} \\ N! h^{3N} & \text{per particelle indistinguibili} \end{cases} \quad (13.21)$$

La differenza tra particelle distinguibili e indistinguibili è puramente quantistica. Nella meccanica classica tutte le particelle sono distinguibili, in quanto è possibile seguire in modo preciso le loro traiettorie. Ciò non è sempre possibile in meccanica quantistica, a causa del principio di indeterminazione, che impedisce di conoscere contemporaneamente i valori esatti di posizione e velocità: un atomo di He e un atomo di Ar sono ovviamente distinguibili, due atomi di He sono indistinguibili. Il fattore $N!$ che compare nell'espressione di C^{3N} per le particelle indistinguibili ha origine puramente quantistica; ce ne occuperemo più avanti, al Cap. 16. Ci limitiamo per il momento a ricordare che la sua presenza è necessaria per spiegare il paradosso di Gibbs considerato al § 11.2.

13.4.2 Esempio 2: Cristallo di Einstein

Nel modello proposto da Einstein nel 1905, il moto di agitazione termica degli N atomi di un cristallo intorno alle loro posizioni di equilibrio è ricondotto al moto $3N$ oscillatori armonici indipendenti,

di uguale frequenza angolare ω . L'energia di ogni oscillatore è quantizzata, $\epsilon = (n + 1/2)\hbar\omega$. Sia U l'energia termica totale, cioè l'energia di vibrazione, escluso il termine di punto zero $(1/2)\hbar\omega$.

Il modello di Einstein è molto grezzo, in quanto trascura le forti interazioni tra gli atomi del cristallo. Il suo interesse storico è dovuto al fatto di essere riuscito per la prima volta a spiegare qualitativamente l'andamento a bassa temperatura del calore specifico dei cristalli (§ 9.1, Fig. 9.1) ricorrendo alla quantizzazione dei livelli di energia dell'oscillatore armonico. Nel caso presente, l'interesse del modello di Einstein è rappresentato dalla relativa facilità del calcolo dei microstati.

Il numero Ω di microstati corrisponde al numero di modi in cui l'energia totale U può essere ripartita tra i $3N$ oscillatori armonici, ovvero al numero di modi in cui gli $U/\hbar\omega$ quanti di energia dell'intero sistema possono essere distribuiti sui $3N$ oscillatori.

Il problema si può risolvere mettendo idealmente su una riga gli $U/\hbar\omega$ quanti di energia, intercalati da $3N - 1$ "pareti di separazione" tra oscillatori diversi, e calcolando le diverse possibili permutazioni dei quanti e delle pareti di separazione. Il numero di microstati è

$$\Omega = \frac{(3N - 1 + U/\hbar\omega)!}{(3N - 1)!(U/\hbar\omega)!} \simeq \frac{(3N + U/\hbar\omega)!}{3N!(U/\hbar\omega)!}. \quad (13.22)$$

Applicando la formula di Stirling, $\ln(m!) \simeq m(\ln m) - m$ (valida per $m \rightarrow \infty$), si può trovare l'espressione per l'entropia:

$$S = k_B \ln \Omega = 3N k_B \ln \left[1 + \frac{U}{3N\hbar\omega} \right] + \frac{U}{\hbar\omega} k_B \ln \left[\frac{3N\hbar\omega}{U} + 1 \right]. \quad (13.23)$$

Questa equazione rappresenta la relazione fondamentale $S(U, V, N)$ costruita a partire dal modello degli oscillatori indipendenti con frequenza uguale. L'equazione di stato termica è

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left[\frac{3N\hbar\omega}{U} + 1 \right], \quad (13.24)$$

da cui si ricavano l'energia totale in funzione della temperatura e, per derivazione, la capacità termica:

$$U(T) = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 k_B \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}. \quad (13.25)$$

Ad *alte temperature* si riproduce l'andamento classico: U cresce linearmente con T , C_v è costante, l'entropia $S \rightarrow \infty$ (Fig. 13.2, a sinistra).

A *basse temperature* si ha la deviazione dall'andamento classico, U non è proporzionale a T , e C_v tende a zero.

Il modello qui considerato rende possibile il conteggio del numero di microstati e la riproduzione semi-quantitativa dell'andamento sperimentale della capacità termica con la temperatura. Il modello è però troppo semplice per rendere conto in modo quantitativamente accurato dell'andamento sperimentale della capacità termica.

La crudezza del modello è evidenziata dal fatto che esso non è in grado di riprodurre il comportamento meccanico del cristallo; derivando infatti l'entropia rispetto al volume si ottiene un risultato inconsistente:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = 0.$$

Nota: Come già accennato in precedenza, esistono modelli più raffinati che descrivono la dinamica vibrazionale dei cristalli tenendo conto delle forti interazioni tra gli atomi. Questi modelli si basano sulla individuazione di modi normali di vibrazione, ciascuno caratterizzato da una diversa frequenza. Il computo dei microstati nel formalismo micro-canónico diviene però proibitivo in questi modelli più realistici. Come vedremo, le grandezze termodinamiche possono venire ottenute molto più efficientemente mediante il formalismo canonico (Cap. 14 e 15).

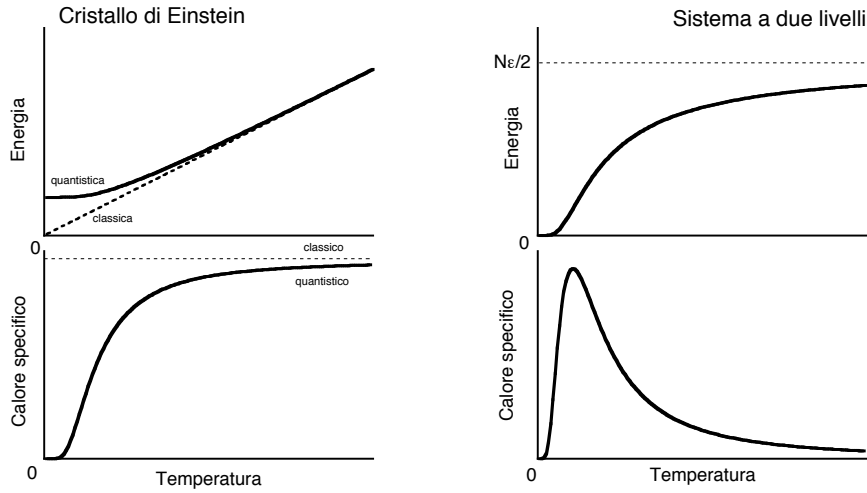


Figura 13.2: Cristallo di Einstein (a sinistra) e sistema a due livelli (a destra). In alto l'andamento dell'energia, in basso l'andamento dei calori specifici.

13.4.3 Esempio 3: Sistemi a due livelli

Consideriamo un sistema costituito da N atomi, con due soli livelli disponibili per ogni atomo, di energia rispettivamente 0 (livello fondamentale) ed ϵ (livello eccitato).

L'energia totale U del sistema si ripartisce pertanto su un numero U/ϵ di atomi che si trovano al livello eccitato. Il numero Ω di possibili modi in cui può avvenire questa ripartizione corrisponde al numero di modi distinti in cui si possono estrarre U/ϵ oggetti da un insieme di N oggetti, ossia dal numero di combinazioni di N oggetti della classe U/ϵ :

$$\Omega = \binom{N}{U/\epsilon} = \frac{N!}{(U/\epsilon)!(N - U/\epsilon)!} \quad (13.26)$$

(si noti che $U \leq N\epsilon$, per cui $U/\epsilon \leq N$). Applicando la formula di Stirling, $\ln(m!) \simeq m(\ln m) - m$ ($m \rightarrow \infty$), si può trovare l'espressione per l'entropia:

$$S = \left(\frac{U}{\epsilon} - N \right) k_B \ln \left[1 - \frac{U}{N\epsilon} \right] - \frac{U}{\epsilon} k_B \ln \frac{U}{N\epsilon}. \quad (13.27)$$

L'equazione di stato termica è

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{k_B}{\epsilon} \ln \left[\frac{N\epsilon}{U} - 1 \right], \quad (13.28)$$

da cui si ricavano l'energia totale in funzione della temperatura e, per derivazione, la capacità termica:

$$U(T) = \frac{N\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} + 1}; \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{N\epsilon}{(e^{\epsilon/k_B T} + 1)^2} e^{\epsilon/k_B T} \frac{k_B \epsilon}{(k_B T)^2}. \quad (13.29)$$

Al crescere della temperatura, l'energia tende asintoticamente al valore finito $N\epsilon/2$. La capacità termica cresce fino ad un valore massimo, poi torna asintoticamente a zero (anomalia di Schottky) (Fig. 13.2, a destra). In sintesi:

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{cases} U \rightarrow 0 \\ C_v \rightarrow 0 \\ S \rightarrow 0 \end{cases} \quad T \rightarrow \infty \Rightarrow \begin{cases} U \rightarrow N\epsilon/2 \\ C_v \rightarrow 0 \\ S \rightarrow Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N \end{cases} \quad (13.30)$$

La presenza di un numero finito di livelli (in questo caso 2) implica che l'energia totale è superiormente limitata. Per $T = 0$ l'energia totale è zero: solo il livello inferiore è popolato, c'è un solo micro-stato possibile e l'entropia è zero. Per $T \rightarrow \infty$, l'energia tende al valore asintotico $U = N\epsilon/2$: ciò corrisponde alla situazione in cui entrambi i livelli sono egualmente popolati, l'entropia assume il valore massimo.

(?) Si può pensare anche ad una situazione in cui il livello superiore sia più popolato del livello inferiore, per cui $N\epsilon/2 < U < N\epsilon$? Che valori assumono in questo caso la temperatura e l'entropia? Affronteremo più avanti questo argomento, nel Cap. ??.

Nota: Nella pratica, sistemi a due livelli (o comunque con un numero limitato di livelli) possono essere realizzati in situazioni di quasi-equilibrio, in cui lo scambio di energia tra i gradi di libertà relativi ai due livelli e gli altri gradi di libertà (ad esempio vibrazionali) possono essere relativamente lenti. La presenza di sistemi a due livelli è evidenziata sperimentalmente dalla presenza di anomalie di Schottky nei calori specifici a basse temperature.

13.5 Evoluzione dei microstati

Concludiamo questo Capitolo 13 cercando di comprendere meglio come i singoli micro-stati di un sistema isolato evolvono nel tempo, in condizioni sia di equilibrio che di non equilibrio.

Come abbiamo già visto, le probabilità dei micro-stati obbediscono alle seguenti regole. In condizioni di equilibrio

$$P_r = P_s = \text{costante} \quad (\forall r, s) \quad \sum_r P_r = 1 \quad P_r = \frac{1}{\Omega}. \quad (13.31)$$

Fuori equilibrio le probabilità dei microstati non sono costanti nel tempo

$$P_r(t) \neq \text{costante} \quad \sum_r P_r(t) = 1 \quad (13.32)$$

Vogliamo ora studiare come cambia nel tempo la probabilità P_r di un singolo micro-stato.

Probabilità di transizione

Consideriamo i micro-stati $|r\rangle, |s\rangle, \dots$ come autostati di un hamiltoniano imperturbato $\mathcal{H}_0$. Le deboli interazioni tra i costituenti del sistema e tra il sistema e l'ambiente, descritte dall'hamiltoniano di perturbazione $\mathcal{H}_1$, provocano transizioni tra i diversi micro-stati del sistema: $r \rightarrow s$. Indichiamo con W_{rs} la probabilità della transizione $r \rightarrow s$ nell'unità di tempo. Facendo uso della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, al primo ordine di approssimazione si può vedere che la probabilità di transizione per unità di tempo $r \rightarrow s$ è proporzionale al modulo quadro dell'elemento di matrice dell'hamiltoniano di perturbazione tra i due stati $|r\rangle$ e $|s\rangle$:

$$W_{rs} \propto |\langle s|\mathcal{H}_1|r\rangle|^2 = \langle s|\mathcal{H}_1|r\rangle^* \langle s|\mathcal{H}_1|r\rangle. \quad (13.33)$$

L'hermiticità dell'operatore hamiltoniano ($\tilde{\mathcal{H}}_1^* = \mathcal{H}_1$), legata al fatto che i suoi autovalori sono reali, impone che

$$\langle s|\mathcal{H}_1|r\rangle^* = \langle r|\mathcal{H}_1|s\rangle, \quad \langle s|\mathcal{H}_1|r\rangle = \langle r|\mathcal{H}_1|s\rangle^*, \quad (13.34)$$

per cui le probabilità per unità di tempo delle transizioni $r \rightarrow s$ e $s \rightarrow r$ sono uguali

$$W_{rs} = W_{sr} \quad (13.35)$$

per qualsiasi coppia di micro-stati r e s .

Master equation

La probabilità P_r che il sistema sia nel microstato r può variare nel tempo a causa di due meccanismi:

1. transizioni *allo* stato r dagli altri stati $s \neq r$, con probabilità W_{sr} (P_r aumenta);
2. transizioni *dallo* stato r agli altri stati $s \neq r$, con probabilità W_{rs} (P_r diminuisce).

Questa situazione è riassunta nella *master equation*:

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s P_s W_{sr} - \sum_s P_r W_{rs}. \quad (13.36)$$

Le Ω equazioni relative agli Ω micro-stati del sistema, globalmente prese, descrivono l'evoluzione temporale del sistema. Introducendo l'uguaglianza (13.35) $W_{rs} = W_{sr}$, la master equation diviene

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s W_{rs} (P_s - P_r). \quad (13.37)$$

Analizziamo più in dettaglio la master equation (13.37).

- a) Se il sistema è in equilibrio, l'equiprobabilità dei microstati $P_r = P_s (\forall r, s)$ comporta che per la (13.37) sia $dP_r/dt = 0$: la probabilità di ogni micro-stato è indipendente dal tempo.
- b) Non vale il viceversa: se $dP_r/dt = 0$, il sistema non è necessariamente in uno stato di equilibrio: le differenze $(P_s - P_r)$ a destra della (13.37) possono avere segni diversi per diversi stati s . È il caso, ad esempio, di sistemi che si trovano in stati stazionari di non equilibrio (cfr Cap. 31), che peraltro sono incompatibili con la situazione di sistema isolato considerata in questo capitolo.
- c) Se il sistema isolato è fuori equilibrio, la master equation (13.37) descrive l'evoluzione dei suoi micro-stati verso l'equilibrio.

L'irreversibilità macroscopica dei fenomeni naturali spontanei è legata al fatto che la master equation è un'equazione differenziale del primo ordine rispetto al tempo e quindi non è invariante rispetto all'inversione temporale. Se infatti si inverte il segno del tempo $t \rightarrow -t$, la (13.37) diviene

$$\frac{dP_r}{dt} = - \sum_s W_{rs} (P_s - P_r).$$

Nota: Le equazioni del moto di particella singola sono invarianti rispetto all'inversione temporale (se l'energia potenziale non dipende dalla velocità, ad esempio se sono assenti campi magnetici). Si parla quindi di reversibilità microscopica.

L'inversione temporale $t \rightarrow -t$ implica che $\vec{r}(-t) = \vec{r}(t)$, $\vec{p}(-t) = -\vec{p}(t)$.

Nella meccanica classica, l'invarianza rispetto all'inversione $t \rightarrow -t$ è legata al fatto che l'equazione del moto contiene una derivata seconda rispetto al tempo:

$$\frac{d^2 \vec{p}}{dt^2} = \vec{F}(\vec{r}) = \frac{d^2 \vec{p}}{d(-t)^2}. \quad (13.38)$$

Invertendo il segno del tempo, si inverte il verso del moto, $\vec{p}(-t) = -\vec{p}(t)$, ma l'equazione del moto non cambia.

Nella meccanica quantistica, l'equazione di Schrödinger contiene la derivata prima rispetto al tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \mathcal{H} \Psi(\vec{r}, t). \quad (13.39)$$

Consideriamo un hamiltoniano indipendente dal tempo; il termine cinetico dipende da p^2 , cioè è invariante rispetto all'inversione $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, il termine potenziale dipende da $\vec{r}$ ed è pure invariante rispetto all'inversione temporale. L'inversione temporale è accompagnata dalla

coniugazione complessa delle autofunzioni dell'equazione di Schrödinger. Invertendo $t \rightarrow -t$ si ottiene quindi

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\vec{r}, -t) = \mathcal{H} \Psi^*(\vec{r}, -t). \quad (13.40)$$

La reversibilità microscopica è quindi legata al fatto che la funzione d'onda quantistica è complessa.

Il teorema H di Boltzmann

Per studiare l'evoluzione temporale di un sistema isolato dal punto di vista microscopico, L. Boltzmann ha introdotto una grandezza $\mathbf{H}$, definita come

$$\mathbf{H} = \langle \ln P_r \rangle = \sum_r P_r \ln P_r. \quad (13.41)$$

La grandezza $\mathbf{H}$ è evidentemente negativa, e può essere funzione del tempo.

Se il sistema è isolato ed in equilibrio termodinamico, come abbiamo visto tutte le probabilità dei microstati sono indipendenti dal tempo ed eguali tra loro: $P_r = 1/\Omega$, per cui $\ln P_r = -\ln \Omega$. Per un sistema isolato all'equilibrio quindi il valore $-\mathbf{H}$ corrisponde al valore dell'entropia S della (13.9), a meno della costante dimensionale k_B .

Se il sistema è fuori equilibrio, l'entropia S non è definita. Possiamo tuttavia seguire l'evoluzione dell grandezza $\mathbf{H}$. Derivando rispetto al tempo la (13.41) si ottiene

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} = \sum_r \left(\frac{dP_r}{dt} \ln P_r + \frac{dP_r}{dt} \right) = \sum_r \left(\frac{dP_r}{dt} \right) (\ln P_r + 1). \quad (13.42)$$

Sostituiamo dP_r/dt dato dalla master equation (13.37); scambiando r con s otteniamo due espressioni equivalenti:

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} = \begin{cases} \sum_r \sum_s W_{rs} (P_s - P_r) (\ln P_r + 1) = -\sum_r \sum_s W_{rs} (P_r - P_s) (\ln P_r + 1) \\ \sum_s \sum_r W_{sr} (P_r - P_s) (\ln P_s + 1) = -\sum_r \sum_s W_{rs} (P_r - P_s) (-\ln P_s - 1) \end{cases} \quad (13.43)$$

dove si è fatto uso del fatto che $W_{rs} = W_{sr}$. Sommiamo i membri di destra delle (13.43) e dividiamo il risultato per due

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s W_{rs} (P_r - P_s) (\ln P_r - \ln P_s). \quad (13.44)$$

Poiché il logaritmo è funzione monotona crescente del suo argomento, tutti termini delle sommatorie sono prodotti di fattori di ugual segno, quindi positivi (o nulli se $P_r = P_s$). Pertanto

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} \leq 0. \quad (13.45)$$

La grandezza $\mathbf{H}$ è sempre negativa, e non può mai aumentare nel tempo. $\mathbf{H}$ rimane costante nel tempo se tutte le probabilità P_r sono uguali (stato di equilibrio, con $\mathbf{H}$ minimo). Se $P_r \neq P_s$ per qualche r, s , allora $\mathbf{H}$ diminuisce finché non è $P_r = P_s$.

Esempio: Consideriamo il processo irreversibile che porta un sistema isolato da uno stato iniziale di equilibrio vincolato ad uno stato finale di equilibrio non vincolato. La rimozione iniziale del vincolo rende accessibili al sistema nuovi microstati, la cui probabilità è inizialmente molto bassa ma cresce nel tempo a spese della probabilità dei microstati dello stato iniziale vincolato. La tendenza all'equilibrio riduce il valore medio delle probabilità P_r .

Capitolo 14

Distribuzione canonica

Lo studio di un sistema isolato del precedente Cap. 13 ha consentito di stabilire la connessione (13.9) tra l'entropia S e il numero di micro-stati del sistema, $S = k_N \ln \Omega$. Nel § 13.4 siamo riusciti a calcolare il numero di microstati Ω per alcuni sistemi particolarmente semplici. Facendo uso della (13.9) siamo riusciti a determinare la relazione fondamentale $S(U, V, N)$ per il modello di Einstein (13.23) e per un sistema a due livelli (13.27).

Il calcolo del numero di microstati Ω è però proibitivo per gran parte dei sistemi reali, per cui la determinazione dell'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'entropia basata sul formalismo micro-canónico non è la strada migliore per collegare le leggi della Termodinamica macroscopica alla struttura microscopica.

L'approccio di gran lunga più efficace è basato sul formalismo cosiddetto *canónico*. Nel formalismo canónico il sistema è chiuso, con volume costante, ma *non isolato*: il sistema può scambiare energia con l'ambiente circostante, che viene considerato come un secondo sistema con capacità termica infinita (cioè un serbatoio termico).

La trattazione statistica di questo sistema non isolato è fatta costruendo un *insieme statistico canónico* di $\mathcal{N} (\rightarrow \infty)$ repliche del sistema, ciascuna in contatto con il proprio serbatoio (Fig. 14.1).

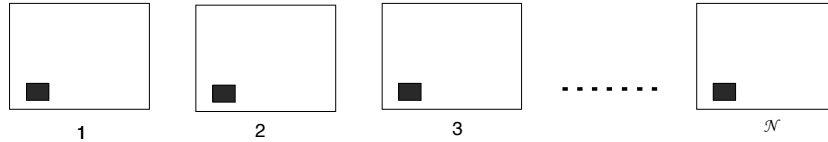


Figura 14.1: Insieme statistico canonico: $\mathcal{N}$ repliche di un sistema immerso in un serbatoio termico.

Il formalismo canónico che svilupperemo in questo capitolo ha come scopo la messa a punto di uno strumento adatto a stabilire le connessioni tra le grandezze termodinamiche macroscopiche e la struttura microscopica dei sistemi termodinamici, connessione che formerà l'oggetto del successivo Cap. 15. L'insieme statistico canonico è pertanto costituito da $\mathcal{N}$ repliche di un sistema termodinamico, ovvero di un sistema costituito da un numero molto grande N di particelle. I sistemi termodinamici sono *macroscopici*, e quindi ovviamente *distinguibili*.

Anticipiamo fin d'ora che lo stesso formalismo canónico sviluppato in questo capitolo può essere applicato, a determinate condizioni, anche a insiemi canonici costituiti da $\mathcal{N}$ *sistemi microscopici*. In questo caso, ogni sistema è costituito da una sola particella (ad esempio un atomo, una molecola, un modo normale di vibrazione): si tratta quindi di sistemi fisici *non* termodinamici. Le peculiarità di questo tipo di sistemi verranno analizzate in dettaglio nel Cap. 16. Lì approfondiremo la distinzione tra particelle *distinguibili* e particelle *indistinguibili* e introdurremo le opportune diverse statistiche.

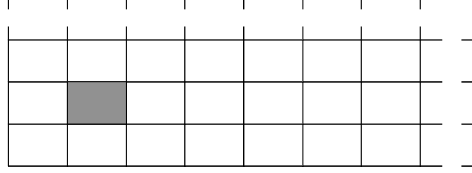


Figura 14.2: Concezione alternativa dell'insieme statistico canonico: il termostato di un sistema è rappresentato dalle sue $\mathcal{N}$ repliche.

14.1 Metodo di Boltzmann-Plank

Il formalismo canonico può essere basato in modo elegante sul metodo di Boltzmann-Plank.

Anziché considerare $\mathcal{N}$ repliche del sistema termodinamico in oggetto, con ciascuna replica immersa nel suo serbatoio come in Fig. 14.1, nel metodo di Boltzmann-Plank si considera un insieme statistico canonico costituito da $\mathcal{N}$ sistemi termodinamici immersi nello stesso termostato, debolmente interagenti e quindi in grado di scambiare energia tra di loro. In altri termini, per ogni sistema, i rimanenti $\mathcal{N} - 1$ sistemi costituiscono il serbatoio termico (Fig. 14.2).

L'intero insieme statistico va considerato come un sistema isolato, con energia totale costante $\mathcal{E} \pm \delta\mathcal{E}$. I singoli sistemi termodinamici non hanno invece energia costante.

Possiamo definire un'energia media dei sistemi che costituiscono l'insieme statistico:

$$\langle E \rangle = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}}. \quad (14.1)$$

Ogni sistema avrà in realtà una propria energia E , in genere diversa dal valor medio $\langle E \rangle$, e corrispondente ad uno dei livelli E_i consentiti (autovalori dell'Hamiltoniano imperturbato). Poiché i sistemi sono identici, i livelli E_i sono gli stessi per tutti i sistemi.

Nei sistemi termodinamici, costituiti da un numero molto grande N di particelle, i livelli sono molto ravvicinati, e possono in genere venire trattati come una distribuzione continua, con densità degli stati $\omega(E)$.

Distribuzioni dell'energia

L'energia totale $\mathcal{E}$ dell'insieme statistico canonico può ripartirsi in vari modi tra gli $\mathcal{N}$ sistemi dell'insieme.

Possiamo caratterizzare una particolare distribuzione dell'energia tra i diversi sistemi specificando, per ogni livello di energia E_i , il numero N_i di sistemi che hanno quel valore di energia (Fig. 14.3, a sinistra). Indichiamo con g_i la degenerazione del livello i -mo. Devono valere ovviamente le condizioni di normalizzazione relative al numero totale $\mathcal{N}$ di sistemi e all'energia totale $\mathcal{E}$ dell'insieme statistico canonico:

$$\sum_i N_i = \mathcal{N} \quad (14.2)$$

$$\sum_i E_i N_i = \mathcal{E} \quad (14.3)$$

dove le sommatorie sono estese a tutti i livelli di energia dei sistemi.

Ogni distribuzione dell'energia totale dell'insieme statistico canonico tra i vari sistemi che lo compongono può essere caratterizzata dai valori $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots$. Ognuna di queste distribuzioni può realizzarsi in diversi modi, che corrispondono a diversi microstati, distinti dalle diverse possibili scelte dei sistemi che si trovano ad un dato livello di energia (Fig. 14.3, a destra). Indicheremo sinteticamente con $\{\mathcal{N}_j\}$ una di queste distribuzioni:

$$\{\mathcal{N}_j\} \equiv (N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots). \quad (14.4)$$

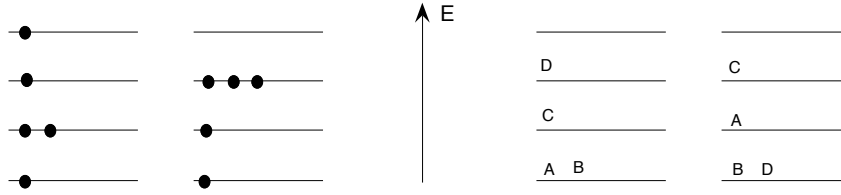


Figura 14.3: A sinistra: due diverse distribuzioni dell'energia dell'insieme statistico sui livelli di energia E_i dei sistemi; ogni pallino rappresenta un sistema. A destra: una medesima distribuzione si può realizzare in diversi modi: le lettere A, B, .. individuano sistemi differenti.

Calcolo dei microstati

Vogliamo ora risolvere il seguente problema: quanti sono i modi distinti che realizzano una data distribuzione $(N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots) \equiv \{\mathcal{N}_j\}$?

La risposta è data in termini di calcolo combinatorio. Iniziamo calcolando in quanti modi distinti si possono sistemare N_1 sistemi al livello 1: la risposta è il numero di combinazioni di $\mathcal{N}$ oggetti in gruppi di N_1 , tenendo conto anche che ogni oggetto ha g_1 possibilità dovute alla degenerazione:

$$\frac{\mathcal{N}(\mathcal{N}-1)(\mathcal{N}-2)\dots(\mathcal{N}-N_1+1)}{N_1!} g_1^{N_1} \quad (14.5)$$

Calcoliamo ora in quanti modi possiamo sistemare N_2 sistemi al livello 2, prendendoli dagli $\mathcal{N} - N_1$ sistemi globalmente rimasti e tenendo ancora conto della degenerazione:

$$\frac{(\mathcal{N}-N_1)(\mathcal{N}-N_1-1)(\mathcal{N}-N_1-2)\dots(\mathcal{N}-N_1-N_2+1)}{N_2!} g_2^{N_2}. \quad (14.6)$$

Continuando per tutti i livelli e moltiplicando, si ottiene l'espressione finale per il numero di modi $\Omega(\{\mathcal{N}_j\})$ in cui si può realizzare la particolare distribuzione $\{\mathcal{N}_j\}$:

$$\Omega(\{\mathcal{N}_j\}) = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots g_i^{N_i} \dots}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots} \mathcal{N}! = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \mathcal{N}! \quad (14.7)$$

Nota: Il fattore $\mathcal{N}!$ è legato al fatto che i sistemi termodinamici che stiamo considerando sono distinguibili. Vedremo al Cap. 16 che se i sistemi sono particelle indistinguibili il fattore $\mathcal{N}!$ deve essere sostituito da 1.

14.2 Ricerca della distribuzione più probabile

L'insieme statistico canonico rappresenta un sistema isolato. Ognuno degli $\Omega(\{\mathcal{N}_j\})$ modi in cui una data distribuzione $\{\mathcal{N}_j\}$ dell'energia sui suoi sistemi si realizza rappresenta un microstato dell'insieme statistico canonico. Il numero totale di microstati è quindi $\Omega_{\text{tot}} = \sum_j \Omega(\{\mathcal{N}_j\})$.

Poiché l'insieme statistico canonico rappresenta un sistema isolato, possiamo applicare il postulato fondamentale che *tutti i microstati di un sistema isolato sono equi-probabili all'equilibrio* (§ 13.1). Tutti gli $\Omega(\{\mathcal{N}_j\})$ micro-stati di qualsiasi distribuzione $\{\mathcal{N}_j\}$ sono quindi equi-probabili.

D'altra parte, distribuzioni $\{\mathcal{N}_j\}$ diverse sono in genere caratterizzate da un numero diverso $\Omega(\{\mathcal{N}_j\})$ di microstati che le realizzano. Le distribuzioni $\{\mathcal{N}_j\}$ possono quindi avere probabilità diverse: una distribuzione è più probabile di un'altra se si realizza in un numero maggiore di modi.

Vogliamo ora cercare qual è, se esiste, la distribuzione $\{\mathcal{N}_j\}$ più probabile dell'energia tra i vari sistemi dell'insieme statistico canonico.

Impostazione del problema

Consideriamo come più probabile la distribuzione che viene realizzata dal maggior numero $\Omega(\{\mathcal{N}_j\})$ di micro-stati. Dobbiamo pertanto determinare la distribuzione $(N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots)$ che soddisfa contemporaneamente le condizioni

$$\begin{aligned} \Omega(\{\mathcal{N}_j\}) &= \text{massimo} & \Rightarrow & \ln \Omega = \text{massimo} \\ \sum_i N_i &= \mathcal{N} = \text{costante} \\ \sum_i E_i N_i &= \mathcal{E} = \text{costante} \end{aligned} \quad (14.8)$$

Si tratta di un problema di ricerca di un *massimo vincolato*: cerchiamo cioè le condizioni che massimizzano $\Omega(\{\mathcal{N}_j\})$ con i due vincoli che il numero totale di sistemi e l'energia totale dell'insieme canonico siano costanti.

Le condizioni che massimizzano $\Omega(\{\mathcal{N}_j\})$ massimizzano anche il suo logaritmo. Risulta più semplice eseguire i calcoli su $\ln \Omega$ anziché direttamente su Ω .

Soluzione del problema

Partiamo dall'espressione (14.7) di $\Omega(\{\mathcal{N}_j\})$, ne calcoliamo il logaritmo e lo semplifichiamo utilizzando la formula di Stirling: $\ln m! = m \ln(m) - m$:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln \mathcal{N}! - \sum_i \ln N_i! + \sum_i N_i \ln g_i \\ &= \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) + \sum_i N_i \ln g_i \\ &= \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \ln g_i, \end{aligned} \quad (14.9)$$

dove la sommatoria è estesa a tutti i livelli di energia dei sistemi. Il differenziale è

$$d(\ln \Omega) = - \sum_i \ln(N_i/g_i) dN_i - \sum_i dN_i = - \sum_i \ln(N_i/g_i) dN_i. \quad (14.10)$$

La condizione differenziale di massimo vincolato è

$$\begin{aligned} \sum_i \ln(N_i/g_i) dN_i &= 0 \\ \sum_i dN_i &= 0 \\ \sum_i E_i dN_i &= 0 \end{aligned} \quad (14.11)$$

I fattori dN_i possono essere resi indipendenti con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, sommando cioè alla prima equazione le altre due, moltiplicate rispettivamente per i due coefficienti (moltiplicatori di Lagrange) α e per β :

$$\sum_i [\ln(N_i/g_i) + \beta E_i + \alpha] dN_i = 0. \quad (14.12)$$

Devono ora essere identicamente nulli, per ogni i , tutti i termini tra parentesi nella (14.12), per cui

$$N_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i} \quad (\forall i). \quad (14.13)$$

Imponendo la condizione di normalizzazione $\sum N_i = \mathcal{N}$, dalla (14.13) si ottiene

$$e^{-\alpha} = \frac{\mathcal{N}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}. \quad (14.14)$$

14.3 Distribuzione canonica

Sostituiamo ora nella (14.13) il fattore $e^{-\alpha}$ dato dalla (14.14) e dividiamo per $\mathcal{N}$.

La distribuzione più probabile dell'energia totale $\mathcal{E}$ dell'insieme statistico canonico tra i vari sistemi che lo costituiscono è, *all'equilibrio*, quella che associa al livello i -mo di energia E_i la frazione di sistemi (cioè la probabilità)

$$P_i = \frac{N_i}{\mathcal{N}} = \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} \quad (\text{somma sui livelli}) \quad (14.15)$$

Ad ogni livello di energia E_i corrispondono in genere g_i stati. Se $g_i \neq 1$ il livello di energia è detto degenere. È possibile esprimere la distribuzione canonica (14.15) come somma sugli stati anziché come somma sui livelli. Allo stato j -mo viene associata la probabilità

$$P_j = \frac{N_j}{\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (\text{somma sugli stati}) \quad (14.16)$$

La funzione di partizione canonica Z

Il denominatore che compare nelle espressioni (14.15) e (14.16) della distribuzione canonica,

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = \sum_j e^{-\beta E_j}, \quad (14.17)$$

è chiamato *funzione di partizione*, o anche *somma sugli stati* (la lettera Z è l'iniziale della parola tedesca *Zustandssumme*, somma sugli stati).

La distribuzione canonica si può pertanto scrivere sinteticamente

$$P_i = \frac{1}{Z} g_i e^{-\beta E_i}, \quad P_j = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j} \quad (14.18)$$

La funzione di partizione Z dipende sia dall'energia dei livelli del sistema, sia dal parametro β . Approfondiremo più avanti in modo dettagliato il significato della funzione di partizione. Possiamo comunque anticipare che la funzione di partizione svolge un ruolo fondamentale nella Termodinamica statistica: vedremo infatti nel Cap. 15 che la conoscenza di Z equivale alla conoscenza completa delle proprietà termodinamiche di un sistema e consente di ricavare i valori di tutte le grandezze termodinamiche.

Il parametro β e l'equilibrio termico

Il parametro β è legato alla condizione di normalizzazione sull'energia (si riveda equazione 14.12), e quindi dipende dall'energia totale dell'insieme statistico canonico. Vogliamo dimostrare che β è connesso all'equilibrio termico, e svolge quindi lo stesso ruolo che la temperatura T svolge nella termodinamica macroscopica.

Consideriamo due insiemi statistici canonici, posti a contatto termico tra loro. Il primo insieme è composto da $\mathcal{N}$ sistemi, il secondo da $\hat{\mathcal{N}}$ sistemi. Consideriamo uno stato di equilibrio, e indichiamo con

Ω	il numero di modi in cui si può realizzare la distribuzione $\{N_1, N_2, \dots, N_i, \dots\}$ del primo insieme
$\hat{\Omega}$	il numero di modi in cui si può realizzare la distribuzione $\{\hat{N}_1, \hat{N}_2, \dots, \hat{N}_i, \dots\}$ del secondo insieme
$\bar{\Omega} = \Omega \hat{\Omega}$	il numero di modi in cui si può realizzare la distribuzione dell'insieme somma

Cerchiamo la distribuzione più probabile per l'insieme statistico somma, massimizzando $\bar{\Omega}$ con la stessa metodologia utilizzata in precedenza. Per semplificare la notazione, consideriamo qui sempre somme sugli stati, anziché sui livelli; qui l'indice i si riferisce al primo insieme, l'indice j al secondo. La condizione di massimo vincolato è

$$\begin{aligned} \sum_i \ln N_i dN_i + \sum_j \ln \hat{N}_j d\hat{N}_j &= 0 \\ \sum_i dN_i &= 0 \\ \sum_j d\hat{N}_j &= 0 \\ \sum_i E_i dN_i + \sum_j \hat{E}_j d\hat{N}_j &= 0 \end{aligned} \quad (14.19)$$

Usiamo ancora il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, sommando alla prima equazione le altre tre, moltiplicate rispettivamente per α , $\hat{\alpha}$ e β . Si noti che, mentre ci sono due vincoli sul numero

delle particelle, uno per ogni insieme statistico, c'è un solo vincolo sull'energia, in quanto i due insiemi statistici sono in equilibrio termico. Si arriva infine alle equazioni per i due insiemi statistici:

$$N_i = e^{-\alpha - \beta E_i}; \quad \hat{N}_j = e^{-\hat{\alpha} - \beta \hat{E}_j}. \quad (14.20)$$

Sostituendo α e $\hat{\alpha}$, si arriva infine a

$$P_i = \frac{N_i}{\mathcal{N}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}; \quad \hat{P}_j = \frac{\hat{N}_j}{\hat{\mathcal{N}}} = \frac{1}{\hat{Z}} e^{-\beta \hat{E}_j}. \quad (14.21)$$

I due insiemi canonici hanno diverse distribuzioni: sono in genere diverse le energie E_i ed $\hat{E}_j$ dei livelli possibili e le loro degenerazioni, e sono pertanto diverse le funzioni di partizione Z e $\hat{Z}$. Le due distribuzioni hanno però lo stesso parametro β . Ciò dipende dal fatto che i due insiemi sono in equilibrio termico, ed è pertanto costante solo l'energia totale $\mathcal{E} + \hat{\mathcal{E}}$ della soma dei due insiemi.

Parametro β e temperatura

La discussione precedente mostra che il parametro β svolge lo stesso ruolo del parametro T nella termodinamica macroscopica.

Più avanti, nel Cap. 15, dimostreremo che la connessione tra β e T è data dalla relazione $\beta = 1/k_B T$, dove k_B è la costante di Boltzmann. β e T hanno quindi andamento inverso: quando $T \rightarrow 0$, β diverge all'infinito; viceversa, $\beta = 0$ corrisponde a una temperatura infinita.

Sostituendo $\beta = 1/k_B T$ e tornando a considerare le somme sui livelli anziché sui singoli stati, la distribuzione canonica può essere espressa in modo più intuitivo:

$$P_i = \frac{1}{Z} g_i e^{-E_i/k_B T}, \quad Z = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (14.22)$$

Probabilità della distribuzione canonica

Abbiamo dimostrato che la distribuzione canonica è la più probabile tra le varie distribuzioni possibili dell'energia tra i sistemi che costituiscono l'insieme statistico canonico. Se la distribuzione canonica è la più probabile, esistono però anche altre distribuzioni meno probabili dell'energia tra i sistemi dell'insieme canonico. Per valutare l'importanza della distribuzione canonica, dobbiamo porci la seguente domanda: di quanto è più probabile la distribuzione canonica rispetto alle altre distribuzioni alternative?

Al crescere del numero $\mathcal{N}$ di sistemi dell'insieme statistico, il numero Ω_{can} di modi che realizzano la distribuzione canonica predomina sempre più nettamente rispetto al numero di modi che realizzano le distribuzioni alternative; questa tendenza si può verificare già con $\mathcal{N}$ dell'ordine di poche decine (si veda ad esempio Atkins Cap. 20).

Per $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ (serbatoio perfetto) $\Omega_{\text{can}} \simeq \Omega_{\text{tot}}$, dove Ω_{tot} è il numero totale di modi di distribuire l'energia nell'insieme statistico. La distribuzione canonica può perciò essere considerata praticamente l'unica rilevante all'equilibrio.

Per un sistema termostato in equilibrio, pertanto, il grafico di $\ln P_j$ (probabilità dello stato j -mo) contro E_j è una retta:

$$\ln P_j = \ln(N_j/\mathcal{N}) = \ln(1/Z) - \beta E_j. \quad (14.23)$$

Un sistema per cui i punti $(\ln P_j, E_j)$ non stanno su di una retta è fuori equilibrio. In tal caso non è possibile dare un valore al parametro β .

Dipendenza della distribuzione dall'energia

Vogliamo ora cercare di comprendere meglio il significato fisico della distribuzione canonica per un sistema termodinamico.

Per analizzare più in dettaglio la distribuzione canonica, ci riferiamo alla sua espressione (14.22), in cui al posto del parametro β compare la più familiare temperatura T .

Per un dato valore di temperatura T del sistema (uguale a quella del serbatoio) la funzione di partizione Z espressa dalla (14.17) è univocamente determinata dalla struttura energetica del sistema.

Sempre a temperatura T fissa, il fattore $\exp(-E_i/k_B T)$ decresce in modo monotono al crescere dell'energia. Se tutti i livelli di energia del sistema sono non degeneri, per cui $g_i = 1$ per ogni i , allora anche la probabilità P_i decresce in modo monotono al crescere dell'energia E_i . Se i livelli di energia sono degeneri, può succedere che i valori g_i crescano al crescere dell'energia E ; in tal caso, la distribuzione P_i può crescere per piccoli valori di E e diminuire per grandi valori di E ; può esistere allora un valore E_m di energia per il quale la distribuzione presenta un massimo.

Densità degli stati

La (14.18) esprime la probabilità in funzione dei livelli discreti di energia E_i . Se i livelli sono molto fitti, come in genere accade per i sistemi termodinamici, si può ricorrere ad una rappresentazione di tipo continuo anziché discreto. Le probabilità discrete P_i sono sostituite da una densità di probabilità $P(E)$. La distribuzione canonica esprime ora la probabilità che il sistema si trovi in un intervallo di energia dE intorno al valore E :

$$P(E) dE = \frac{1}{Z} \omega(E) e^{-\beta E} dE, \quad (14.24)$$

dove

- a) $\omega(E)$ è la *densità degli stati*, determinata sia dalla degenerazione dei singoli livelli inclusi nell'intervallo dE sia dalla densità dei livelli stessi. In genere la densità degli stati $\omega(E)$ cresce in funzione di E .
- b) la funzione di partizione è ora espressa da un integrale

$$Z = \int \omega(E) e^{-\beta E} dE, \quad (14.25)$$

Torneremo su questo argomento nel prossimo Cap. 15.

Capitolo 15

Interpretazione statistica delle grandezze termodinamiche

Nel capitolo precedente abbiamo trattato in termini generali l'insieme statistico canonico e abbiamo ricavato la distribuzione canonica per un sistema termodinamico in equilibrio con un serbatoio.

In questo capitolo vedremo come l'approccio canonico consente di stabilire in un'efficace connessione statistica tra gli aspetti microscopici di un sistema e le grandezze termodinamiche (energia interna, entropia, etc.)

Considereremo in questo capitolo sistemi relativamente semplici: sostanze pure in assenza di campi esterni (ad esempio campi elettrici o magnetici), in cui l'energia del sistema è la somma delle energie cinetiche delle particelle e delle energie potenziali delle interazioni interne al sistema.

15.1 Energia interna termodinamica

Stiamo considerando un sistema di N ($\simeq 10^{23}$) particelle, a contatto con un termostato. Il sistema non è isolato e pertanto la sua energia non è costante. Nell'approccio canonico di Boltzmann-Planck (§ 14.1), il termostato è costituito da $\mathcal{N} - 1$ copie del sistema. L'insieme statistico canonico costituito dal sistema e dal suo termostato è un sistema isolato.

Energia media del sistema

Essendo un sistema isolato, l'insieme statistico canonico ha energia totale costante $\mathcal{E}$. Supponiamo che ogni singolo sistema possa assumere solo valori discreti E_i di energia (ipotesi plausibile per un sistema quantistico finito). L'energia dell'insieme statistico è la somma delle energie dei sistemi che lo compongono, $\mathcal{E} = \sum_i N_i E_i$, dove N_i è il numero di sistemi con energia E_i .

L'energia E_i del singolo sistema non è costante, in quanto il sistema interagisce con il serbatoio termico; possiamo però definire un suo valore medio come rapporto tra l'energia totale dell'insieme statistico e il numero di sistemi che lo costituiscono:

$$\langle E \rangle = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_i N_i E_i = \sum_i \frac{N_i}{\mathcal{N}} E_i = \sum_i P_i E_i. \quad (15.1)$$

Nell'ultimo passaggio si è introdotta la probabilità $P_i = N_i/\mathcal{N}$ che il sistema abbia l'energia E_i . All'equilibrio, come abbiamo visto nel capitolo precedente, le probabilità P_i sono date dalla distribuzione canonica (14.18), per cui l'energia media può essere espressa in termini di distribuzione canonica:

$$\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}. \quad (15.2)$$

Nota 1: Noti i livelli di energia E_i del sistema e le loro degenerazioni g_i (informazione microscopica) nonché il valore del parametro β (che come abbiamo anticipato è legato alla temperatura), si

ricavano la funzione di partizione Z e l'energia media $\langle E \rangle$. L'energia gioca pertanto un ruolo fondamentale nella descrizione statistica.

Nota 2: I valori di energia E_i si riferiscono ai livelli di energia dell'intero sistema. Nella pratica, la loro conoscenza accurata è, in gran parte dei casi, pressoché impossibile (tipicamente nel caso di particelle fortemente interagenti).

Vogliamo chiarire meglio le caratteristiche dell'energia media di un sistema composto da un grande numero N di particelle. Allo scopo, partiamo da un esempio semplice ed istruttivo, anche se non realistico.

Esempio: Consideriamo un sistema termodinamico costituito da N oscillatori armonici di uguale frequenza angolare ω , cioè il cristallo di Einstein già studiato nell'ambito del formalismo microcanonico al § 13.4. Ciascun oscillatore armonico può stare su un livello non degeneri di energia $\epsilon_n = \hbar\omega (1/2 + n)$. L'energia totale E del sistema termodinamico è la somma delle energie dei singoli oscillatori. Ogni livello E_i di energia del sistema corrisponde ad un numero molto grande di possibili ripartizioni dell'energia totale sui singoli oscillatori; i livelli E_i sono quindi degeneri, ed è facile comprendere che la degenerazione g_i cresce in modo molto veloce al crescere del numero N di oscillatori.

Le conclusioni dell'esempio possono essere facilmente generalizzate a sistemi più complessi. I livelli di energia E_i di un sistema composto da un numero $N \simeq 10^{23}$ di particelle sono molto ravvicinati tra loro (le distanze tra livelli sono trascurabili rispetto ai valori assoluti E_i) e sono fortemente degeneri.

In molti casi, può essere conveniente considerare una distribuzione continua anziché discreta, peraltro già introdotta dalle (14.24) e (14.25):

$$P(E) dE = \frac{1}{Z} \omega(E) e^{-\beta E} dE, \quad Z = \int \omega(E) e^{-\beta E} dE, \quad (15.3)$$

dove $\omega(E)$ è la densità degli stati, una funzione rapidamente crescente con l'energia.

Fluttuazioni dell'energia

Vogliamo ora approfondire il significato di energia media e verificare se è possibile correlarla all'energia interna termodinamica macroscopica U .

Poiché il sistema non è isolato, ci si aspetta che la sua energia E fluttui rispetto al valor medio $\langle E \rangle$. Possiamo però anche aspettarci che, se il sistema è molto grande, il numero di particelle che interagiscono con il serbatoio termico sia trascurabile rispetto al numero totale di particelle e che quindi le fluttuazioni non siano particolarmente significative.

Per arrivare a conclusioni quantitative, misuriamo l'entità delle fluttuazioni dell'energia E rispetto al suo valor medio $\langle E \rangle$ mediante lo scarto quadratico medio $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$, dove σ^2 è la varianza definita da:

$$\sigma^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (15.4)$$

All'equilibrio, la media $\langle E \rangle$ è calcolata mediante la distribuzione canonica (15.2)

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = \frac{\sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}. \quad (15.5)$$

È facile verificare, usando la (15.5), che

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle, \quad \text{per cui} \quad \sigma^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}. \quad (15.6)$$

Poiché per definizione $\sigma^2 > 0$, si ha che $\partial \langle E \rangle / \partial \beta < 0$: l'energia media diminuisce al crescere di β (cioè al diminuire della temperatura, visto che, come abbiamo anticipato, $\beta = 1/k_B T$).

Queste conclusioni sono finora indipendenti dalle dimensioni del sistema. Al crescere di T (cioè al diminuire di β) cresce $\langle E \rangle$ e la distribuzione canonica si appiattisce, cioè cresce anche σ .

Vediamo cosa succede per sistemi con N molto grande (sistemi termodinamici). Il valor medio dell'energia dipende dalle dimensioni del sistema, $\langle E \rangle \propto N$. Il parametro β invece non è legato alle dimensioni del sistema, ma solo alla sua temperatura, per cui anche

$$-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \propto N. \quad \text{ovvero} \quad \sigma^2 \propto N. \quad (15.7)$$

L'entità delle *fluttuazioni assolute*, misurata dallo scarto quadratico medio σ , è quindi proporzionale a $\sqrt{N}$, cioè cresce con la radice quadrata delle dimensioni del sistema.

Più importanti sono però per noi le *fluttuazioni relative*

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sigma}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (15.8)$$

che diminuiscono proporzionalmente alla radice quadrata delle dimensioni del sistema. Per $N \simeq 10^{23}$, la distribuzione dell'energia del sistema è molto piccata intorno al valore medio: il valor medio pressoché coincide con il valor massimo, e le fluttuazioni relative sono relativamente molto piccole.

Energia media ed energia interna

Un sistema macroscopico in equilibrio termico con un termostato ha, da un punto di vista termodinamico, un'energia interna U ben definita. Da un punto di vista microscopico, le fluttuazioni relative dell'energia E rispetto al valor medio $\langle E \rangle$ sono, come abbiamo visto, molto piccole, $\propto 1/\sqrt{N}$. Per $N \rightarrow \infty$ (limite termodinamico) le fluttuazioni relative tendono a zero. Se l'energia E contiene solo contributi (cinetici e potenziali) interni al sistema, ovvero non esistono contributi potenziali dovuti a campi esterni, è ragionevole stabilire l'identità

$$U = \langle E \rangle. \quad (15.9)$$

Per un sistema termodinamico in equilibrio termico con un serbatoio, l'energia interna termodinamica U può essere identificata con l'energia media $\langle E \rangle$.

Nota: Se l'energia E contiene contributi potenziali dovuti a campi esterni, non è possibile stabilire la semplice equazione $U = \langle E \rangle$. Approfondiremo l'argomento al Cap. 18, dedicato alla trattazione statistica dei sistemi magnetici.

Fluttuazioni dell'energia e capacità termica

Se si sostituisce $\beta = 1/k_B T$ nella distribuzione canonica, è facile verificare che

$$\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}. \quad (15.10)$$

Pertanto, se si fa l'identificazione $\langle E \rangle = U$,

$$\sigma^2 = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_v \quad (15.11)$$

dove C_v è la capacità termica del sistema a volume costante. Le fluttuazioni dell'energia sono cioè proporzionali alla capacità termica. Più grande è la capacità termica di un sistema, più grande è infatti la sua capacità di scambiare energia a parità di variazione di temperatura.

Le fluttuazioni relative di energia hanno larghezza

$$\frac{\sqrt{\sigma^2}}{\langle E \rangle} = \frac{T \sqrt{k_B C_v}}{U}. \quad (15.12)$$

Esempio: Per un gas ideale monoatomico costituito da N molecole, si ha che $U = (3/2)Nk_B T$ e $C_v = (3/2)Nk_B$. Le fluttuazioni relative dell'energia hanno perciò entità $\sqrt{2/3N}$.

Nota: Elevati valori della capacità termica C_v indicano grandi fluttuazioni locali dell'energia di un sistema e possono verificarsi in corrispondenza di determinate transizioni di fase, ad esempio in prossimità del punto critico nelle trasformazioni di fase continue (Cap. 23).

15.2 Entropia

Abbiamo visto al § 13.3 che per un sistema isolato in equilibrio l'entropia S è collegata al numero totale Ω di microstati equi-probabili accessibili al sistema dalla relazione

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (15.13)$$

Nella termodinamica macroscopica (descritta nelle parti I e II), l'entropia S è definita anche per i sistemi non isolati, purché in equilibrio termico e meccanico. Per un sistema non isolato il numero di micro-stati Ω non è però chiaramente definito; dobbiamo pertanto trovare un modo di dare una definizione microscopica dell'entropia anche nel caso di sistemi non isolati.

Entropia dell'insieme statistico canonico

Consideriamo preliminarmente l'intero insieme statistico canonico, costituito da $\mathcal{N}$ repliche del sistema che vogliamo studiare, a contatto termico tra loro. L'insieme statistico canonico costituisce un sistema isolato, con energia $\mathcal{E} \pm \delta\mathcal{E}$, per cui possiamo definire l'entropia totale dell'insieme statistico canonico come

$$\mathcal{S}_{\text{ins}} = k_B \ln \Omega_{\text{tot}}, \quad (15.14)$$

dove Ω_{tot} è il numero totale di microstati dell'insieme statistico canonico (abbiamo già visto al § 13.3 che l'indeterminazione δE non influisce significativamente sul valore di Ω_{tot}).

Nel precedente capitolo 14 abbiamo visto che se il numero di sistemi che compongono l'insieme statistico microcanonico $\mathcal{N}$ è sufficientemente grande, la distribuzione canonica dell'energia totale sui vari sistemi dell'insieme statistico diviene predominante, per cui $\Omega_{\text{tot}} \simeq \Omega_{\text{can}}$: il numero totale di microstati dell'insieme statistico è ben approssimato dall'insieme di microstati che realizzano la distribuzione canonica.. Nel nostro caso, poiché $\mathcal{N}$ è arbitrariamente grande, possiamo pertanto sostituire Ω_{tot} con Ω_{can} nella (15.14):

$$\mathcal{S}_{\text{ins}} = k_B \ln \Omega_{\text{can}}. \quad (15.15)$$

Entropia media del sistema

Passiamo ora a considerare il singolo sistema (composto di N particelle) all'equilibrio termico con gli altri $\mathcal{N} - 1$ sistemi dell'insieme canonico. Definiamo un'entropia media del sistema come

$$\langle S \rangle = \frac{\mathcal{S}}{\mathcal{N}} = \frac{k_B}{\mathcal{N}} \ln \Omega_{\text{can}}. \quad (15.16)$$

Il valore di Ω_{can} si può ricavare dalla (14.7)

$$\Omega_{\text{can}} = \mathcal{N}! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}; \quad \ln \Omega_{\text{can}} = \ln \mathcal{N}! - \sum_i \ln N_i! + \sum_i N_i \ln g_i \quad (15.17)$$

dove N_i sono i valori previsti per i livelli di energia del sistema dalla distribuzione canonica (14.15). Facendo uso dell'approssimazione di Stirling si ottiene

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= \frac{k_B}{\mathcal{N}} \left[\mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i + \sum_i N_i \ln g_i \right] \\ &= \frac{k_B}{\mathcal{N}} \left[\left(\sum_i N_i \right) \ln \mathcal{N} - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i} \right] = k_B \sum_i \left[\frac{N_i}{\mathcal{N}} \ln \mathcal{N} - \frac{N_i}{\mathcal{N}} \ln \frac{N_i}{g_i} \right] \\ &= k_B \sum_i \left[-\frac{N_i}{\mathcal{N}} \ln \frac{N_i}{g_i \mathcal{N}} \right] \end{aligned} \quad (15.18)$$

per cui infine l'entropia media del sistema diviene

$$\langle S \rangle = -k_B \sum_i P_i \ln \frac{P_i}{g_i} = -k_B \left\langle \frac{P}{g} \right\rangle, \quad (15.19)$$

dove le P_i sono le probabilità dei livelli di energia del sistema previste dalla distribuzione canonica (14.15).

Nota: Al crescere della degenerazione dei livelli, diminuisce $\ln(P/g)$ e cresce $\langle S \rangle$.

Esempio: Consideriamo un sistema al livello fondamentale, con energia E_0 . Si ha $P_1 = 1$ e $P_i = 0$ per $i \neq 1$. Se il livello non è degenerare, $\langle S \rangle = 0$. Se g cresce, anche $\langle S \rangle$ cresce.

È utile a questo punto sostituire le somme sui livelli (i) con le somme sugli stati (j) nell'espressione dell'entropia media. Al livello i -mo, di probabilità P_i , corrispondono g_i stati di probabilità P_j , per cui $P_i = g_i P_j$. Pertanto

$$\begin{aligned}\langle S \rangle &= -k_B \sum_i P_i \ln \frac{P_i}{g_i} \\ &= -k_B \sum_j P_j \ln P_j = -k_B \langle \ln P_j \rangle.\end{aligned}\quad (15.20)$$

Nota: È interessante notare che questa espressione dell'entropia corrisponde, a meno del segno e della costante dimensionale k_B , con l'espressione (13.41) della grandezza $\mathbf{H}$ del teorema $\mathbf{H}$ di Boltzmann (§ 13.5). Uguale espressione è usata nella teoria dell'informazione.

Limite termodinamico

Stiamo considerando sistemi con un numero molto elevato N di particelle. Come abbiamo visto, per $N \rightarrow \infty$ (in concreto $N \simeq 10^{23}$) le fluttuazioni relative dell'energia E rispetto al valor medio $\langle E \rangle$ sono trascurabili, per cui il sistema termostato può essere con buona approssimazione considerato come un sistema ad energia costante $E \pm \delta E$. L'energia interna del sistema è stata quindi identificata con l'energia media $U = \langle E \rangle$.

I livelli E_i per i quali la probabilità canonica di occupazione è significativamente diversa da zero, $P_i \neq 0$, costituiscono una fascia relativamente ristretta, entro la quale le differenze tra i valori P_i e g_i dei diversi livelli possono essere trascurate, e i micro-stati possono essere considerati equi-probabili, come per i sistemi isolati.

Se gli Ω_{sis} micro-stati che realizzano la distribuzione canonica per un sistema con N elevato possono essere considerati equiprobabili, $P_j \simeq 1/\Omega_{\text{sis}}$ e $\langle \ln P_j \rangle = \ln P_j$. Pertanto

$$\langle S \rangle = k_B \ln \Omega_{\text{sis}} \quad (15.21)$$

e si può identificare il valor medio $\langle S \rangle$ della (15.20) con l'entropia macroscopica S , in analogia con l'equazione di Boltzmann (13.9).

15.3 Calore, lavoro e temperatura

In questo capitolo stiamo considerando un sistema *non isolato*, che può scambiare energia con l'ambiente circostante. Dal punto di vista macroscopico, lo scambio di energia può avvenire sotto forma di lavoro o di calore. Siamo in grado ora di dare un'interpretazione microscopica della differenza tra calore e lavoro.

L'energia interna termodinamica U coincide, per un sistema in equilibrio termodinamico con l'ambiente in assenza di campi esterni, con l'energia media $\langle E \rangle$. Facendo riferimento ai livelli di energia E_i del sistema, l'energia media può essere espressa in funzione delle loro probabilità P_i :

$$U = \langle E \rangle = \sum_i E_i P_i, \quad (P_i = N_i/N). \quad (15.22)$$

Calore e lavoro

Quando il sistema interagisce reversibilmente con l'ambiente circostante, la variazione infinitesima dell'energia media (15.22) si esprime come somma di due distinti insiemi di termini:

$$d\langle E \rangle = \sum_i P_i dE_i + \sum_i E_i dP_i. \quad (15.23)$$

Il *primo termine* della (15.23) dipende dalla variazione di energia E_i dei livelli, ferme restando le probabilità P_i (popolazioni dell'insieme canonico). I livelli di energia si modificano (Fig. 15.1, a sinistra) se vengono modificati i parametri macroscopici esterni, ad esempio il volume. Il primo termine della (15.23) corrisponde perciò al *lavoro termodinamico*.

$$dW = \sum_i P_i dE_i. \quad (15.24)$$

Il *secondo termine* della (15.23) corrisponde invece ad una variazione dell'energia media $\langle E \rangle$ senza variazione dell'energia dei livelli, cioè senza che sia svolto lavoro (Fig. 15.1, a destra). Il secondo termine della (15.23) corrisponde pertanto al *calore*.

$$dQ = \sum_i E_i dP_i. \quad (15.25)$$

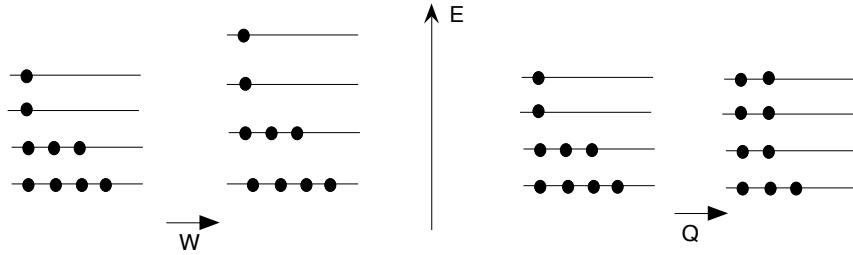


Figura 15.1: Rappresentazione schematica del diverso effetto sui livelli energetici e sulla loro popolazione tra lavoro (a sinistra) e calore (a destra). Ogni pallino rappresenta schematicamente un sistema dell'insieme statistico canonico.

Calore, entropia e temperatura

Il trasferimento reversibile di calore è legato alla variazione di entropia dalla relazione macroscopica $dQ = T dS$ (§ 4.4 e 6.3). Vogliamo ora approfondire l'interpretazione statistica microscopica di tale relazione.

Come abbiamo visto sopra nella (15.20), l'entropia S può essere espressa in funzione delle degenerazioni g_i e delle probabilità canoniche P_i dei livelli di energia del sistema, :

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln \left(\frac{P_i}{g_i} \right) = -k_B \sum_i P_i [\ln P_i - \ln g_i]. \quad (15.26)$$

Il differenziale dS è facilmente calcolato, tenendo conto che $\sum_i dP_i = 0$:

$$dS = -k_B \sum_i \ln \left(\frac{P_i}{g_i} \right) dP_i. \quad (15.27)$$

La distribuzione canonica (14.18) mette in relazione i valori di probabilità P_i con i valori di energia E_i dei livelli:

$$\frac{P_i}{g_i} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \quad \ln \left(\frac{P_i}{g_i} \right) = -\beta E_i - \ln Z, \quad (15.28)$$

dove $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ è la funzione di partizione canonica.

Pertanto, sostituendo i valori P_i/g_i , il differenziale dS può essere riscritto in funzione dei valori di energia E_i

$$dS = -k_B \sum_i [-\beta E_i - \ln Z] dP_i = k_B \beta \sum_i E_i dP_i + k_B \ln Z \sum_i dP_i. \quad (15.29)$$

Tenendo conto che $\sum_i dP_i = 0$ e considerando l'espressione statistica (15.25) della quantità infinitesima di calore dQ , si trova infine la relazione statistica tra dS e dQ

$$dS = k_B \beta \sum_i E_i dP_i = k_B \beta dQ. \quad (15.30)$$

Il confronto tra espressione macroscopica ed espressione statistica della relazione tra dS e dQ

$$dS = \frac{dQ}{dT} = k_B \beta dQ \quad (15.31)$$

porta al collegamento tra il parametro statistico β e la temperatura termodinamica T già anticipato al § 14.3: $\beta = 1/k_B T$.

Nota 1: Il parametro β ha le dimensioni inverse dell'energia, mentre prodotto $k_B T$ ha le dimensioni dell'energia. Il rapporto $E_i/k_B T$ che compare nella distribuzione canonica gioca un ruolo fondamentale nella valutazione della popolazione dei livelli energetici. Ricordando che $k_B \simeq 8.6 \times 10^{-5}$ eV/K, è facile calcolare che, per $T = 300$ K, $k_B T \simeq 25$ meV.

Nota 2: Abbiamo già osservato al § 13.3 che dal 2019 le unità di misura delle sette grandezze fondamentali del Sistema Internazionale sono riferite ai valori di sette costanti fondamentali assunte come esatte, una delle quali è la costante di Boltzmann. Il kelvin, unità di misura della temperatura, è ora dedotto dal valore della costante di Boltzmann utilizzando opportunamente la definizione di energia termica $k_B T$.

Temperatura e distribuzione canonica

Sostituendo $\beta = 1/k_B T$, la distribuzione canonica diviene

$$P_i = \frac{1}{Z} g_i e^{-E_i/k_B T}, \quad Z = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (15.32)$$

Possiamo ora cercare di capire meglio il significato statistico della temperatura e della funzione di partizione. Fissato un valore di temperatura T :

$$\begin{aligned} \text{se } E_i \gg k_B T, \quad e^{-E_i/k_B T} &\simeq 0 \\ \text{se } E_i \ll k_B T, \quad e^{-E_i/k_B T} &\simeq 1 \end{aligned} \quad (15.33)$$

La funzione di partizione $Z = \sum g_i \exp(-E_i/k_B T)$ conta gli *stati accessibili* al sistema alla temperatura T (quelli con $E_i \ll k_B T$ sono pesati g_i , quelli con $E_i \gg k_B T$ sono pesati zero).

Nota: Le transizioni tra livelli energetici con distanza $\Delta E \leq k_B T$ possono avvenire spontaneamente, e sono dette “termicamente attivate”

Al crescere della temperatura T , cresce il numero di livelli per cui $E_i < k_B T$. Di conseguenza, *cresce Z .* Più in dettaglio, al crescere di T :

$$\begin{aligned} \text{se } E_i \gg k_B T, \quad P_i &\simeq 0 \\ \text{se } E_i \simeq k_B T, \quad P_i &\text{ cresce} \\ \text{se } E_i \ll k_B T, \quad P_i &\simeq g_i/Z \quad \text{diminuisce perché cresce } Z \end{aligned} \quad (15.34)$$

Globalmente, al crescere della temperatura la distribuzione canonica sposta il suo baricentro verso energie più alte, aumenta la dispersione assoluta σ ma riduce la dispersione relativa $\sigma/\langle E \rangle$.

Questo capitolo è dedicato ai sistemi macroscopici, cioè a sistemi termodinamici con numero di particelle N molto grande. Questo fatto ci ha consentito di trovare la connessione tra β e T . Un ulteriore contributo alla comprensione del significato del fattore $k_B T$ nella distribuzione canonica verrà quando potremo confrontare, nel prossimo Cap. 16, il suo ruolo per sistemi piccoli, con $N = 1$, con il suo ruolo per i sistemi macroscopici.

15.4 Funzione di partizione e grandezze termodinamiche

Come abbiamo già accennato al § 14.3, la funzione di partizione canonica Z di un sistema macroscopico contiene tutta l'informazione sulle proprietà termodinamiche di un sistema. Vogliamo vedere qui di seguito come tutte le grandezze termodinamiche (energia, entropia, entalpia, etc) si possono ottenere dalla conoscenza della funzione di partizione.

Se sono noti i vincoli imposti dall'esterno (ad esempio, il volume V per un sistema idrostatico, il campo magnetico esterno $\mathcal{H}$ per un sistema puramente magnetico), si possono, in linea di principio, calcolare i livelli di energia E_i e le loro degenerazioni g_i . È possibile pertanto calcolare la funzione di partizione

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (15.35)$$

in funzione della temperatura.

Nota: Il calcolo dei livelli E_i non è banale nella pratica; può essere relativamente facile per un sistema di particelle non interagenti, come un gas ideale, ma può essere proibitivamente difficile per un sistema di particelle fortemente interagenti.

Una volta nota Z in funzione della temperatura T e dei parametri esterni controllabili (ad es. $V, \mathcal{H}$), è possibile ricavare tutte le funzioni termodinamiche di un sistema. Per fissare le idee, nel seguito considereremo il caso del sistema idrostatico, per il quale la funzione di partizione è funzione del volume e della temperatura, $Z = Z(V, T)$.

Energia interna

È facile verificare, derivando direttamente la (15.35) rispetto a T , che l'energia media del sistema $\langle E \rangle$ si deriva dalla funzione di partizione Z mediante la relazione

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_V. \quad (15.36)$$

Come abbiamo visto al § 15.1, se l'energia E contiene solo contributi (cinetici e potenziali) interni al sistema, ovvero se non esistono contributi potenziali dovuti a campi esterni (ad es. campi elettrici o magnetici), si può stabilire l'identità tra energia interna termodinamica ed energia totale media $U = \langle E \rangle$. Pertanto, facendo uso della (15.36), si può collegare l'energia interna termodinamica alla funzione di partizione:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_V. \quad (15.37)$$

Si noti che i livelli di energia E_i sono definiti a meno di una costante additiva, che qui indicheremo con ϵ . Se si modificano i livelli di energia

$$E_i \rightarrow E_i^* = E_i + \epsilon \quad (15.38)$$

anche la funzione di partizione viene modificata:

$$Z \rightarrow Z^* = Z e^{-\epsilon/k_B T} \quad (15.39)$$

Di conseguenza, Z è definita a meno di un fattore moltiplicativo. È immediato vedere, facendo uso della (15.36), che anche l'energia interna U è definita a meno della costante arbitraria ϵ :

$$U \rightarrow U^* = U + \epsilon. \quad (15.40)$$

È rilevante notare che la distribuzione canonica è invece insensibile alla costante additiva dell'energia; infatti

$$P_i^* = \frac{1}{Z^*} e^{-E_i^*/k_B T} = \frac{1}{Z e^{-\epsilon/k_B T}} e^{-E_i/k_B T} e^{-\epsilon/k_B T} = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T} = P_i \quad (15.41)$$

Entropia

Partendo dalla relazione (15.20)

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln \left(\frac{P_i}{g_i} \right). \quad (15.42)$$

e sostituendo i valori P_i dati dalla distribuzione canonica, $P_i/g_i = \exp(-E_i/k_B T)/Z$, è facile verificare che

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \ln Z = \frac{U}{T} + k_B \ln Z, \quad (15.43)$$

dove l'energia interna U è legata alla funzione di partizione Z dalla (15.36). Quindi anche l'entropia S si può ricavare dalla conoscenza della funzione di partizione Z .

È interessante verificare anche sull'entropia l'effetto della costante additiva arbitraria ϵ dell'energia. Poiché, come abbiamo visto,

$$U \rightarrow U^* = U + \epsilon, \quad Z \rightarrow Z^* = Z e^{-\epsilon/k_B T}, \quad (15.44)$$

utilizzando l'eq. (15.43) si trova

$$S \rightarrow S^* = S, \quad (15.45)$$

cioè l'entropia S non dipende dalla costante dell'energia. Ciò non deve stupire, poiché, come abbiamo visto, l'entropia è legata al numero di microstati, indipendentemente dai valori delle loro energie.

È interessante anche confrontare l'espressione (15.43) dell'entropia con quella trovata al termine del § 15.2, eq. (15.21). Come abbiamo visto, per un sistema con un numero molto grande di particelle i livelli E_i per i quali la probabilità canonica è non nulla, $P_i \neq 0$, costituiscono una fascia relativamente ristretta $\langle E \rangle \pm \delta E$, con $\langle E \rangle = U$. Entro questa fascia, gli Ω_{sis} microstati sono pressoché equi-probabili.

Il contributo essenziale alla funzione di partizione viene dagli stati compresi entro questa fascia di energia, per cui

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} = \Omega_{\text{sis}} e^{-\langle E \rangle/k_B T} \quad (15.46)$$

per cui

$$k_B \ln Z = k_B \ln \Omega_{\text{sis}} - \langle E \rangle/T = S - U/T, \quad (15.47)$$

in accordo con la (15.43).

Energia libera di Helmholtz

Dalla definizione (7.16) della funzione di Helmholtz, $F = U - TS$, usando la (15.43), si trova

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (15.48)$$

Il legame particolarmente semplice tra F e Z è giustificato dal fatto che, per un sistema a variabili indipendenti T e V , la conoscenza di $F(T, V)$, come quella di $Z(T, V)$, equivale alla conoscenza di tutte le proprietà termodinamiche del sistema. In altri termini, per un sistema a variabili indipendenti T e V , l'approccio statistico canonico corrisponde alla rappresentazione macroscopica di Helmholtz (Cap. 7 e 8).

Nota 1: Consideriamo un processo spontaneo a T, V costanti che collega due stati di equilibrio.

Abbiamo già visto al § 8.3 che il processo comporta una riduzione di F , corrispondente all'aumento di entropia dell'Universo. La (15.48) mostra che il processo comporta un aumento

di Z . La funzione di partizione Z svolge pertanto, per un sistema a (T, V) costanti, lo stesso ruolo di S per un sistema isolato.

Nota 2: Invertendo la (15.48), si ha $Z = \exp(-F/k_B T)$. La distribuzione canonica può pertanto essere esposta in forma alternativa

$$P_i = g_i e^{-(E_i - F)/k_B T}. \quad (15.49)$$

Per $T = 0$ si ha che $F = U - TS = U$; dalla (15.49) si vede che per $T = 0$ la probabilità è $P_i = 0$ per ogni i a meno che $E_i = F$; in altri termini, a $T = 0$ un solo livello può essere popolato, il livello fondamentale con energia $E_0 = F$; l'energia interna è allora $U = E_0$.

Pressione

Poiché $p = -(\partial F/\partial V)_T$, dalla (15.48) si trova

$$p = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_T. \quad (15.50)$$

Entalpia

Da $H = U + pV$, usando le (15.36) e (15.50), si trova

$$H = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_T. \quad (15.51)$$

Energia libera di Gibbs

Da $G = H - TS$ si trova

$$G = k_B T V \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_T - k_B T \ln Z. \quad (15.52)$$

15.5 Entropia e temperatura per il gas ideale

Le (15.24) e (15.25) del § 15.3 mostrano come calore e lavoro possano essere interpretati a livello statistico in relazione ai livelli di energia di un sistema e alla loro occupazione.

Vogliamo ora cercare di ottenere una migliore comprensione intuitiva di questi concetti e di comprendere meglio anche il significato statistico della temperatura e dell'entropia.

Per far questo, ci riferiamo ad un caso concreto particolarmente semplice, ossia un gas ideale monoatomico. Chiamiamo ϵ_i le energie dei livelli di atomo singolo e n_i i relativi numeri di occupazione.

In assenza di campi esterni, l'energia interna corrisponde all'energia totale media e può essere espressa in funzione delle energie ϵ_i dei singoli atomi come

$$U = \langle E \rangle = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle \quad (15.53)$$

Il differenziale dU può pertanto essere decomposto come

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW = T dS - p dV \\ &= d\langle E \rangle = \sum_i \epsilon_i d\langle n_i \rangle + \sum_i \langle n_i \rangle d\epsilon_i \end{aligned} \quad (15.54)$$

Una variazione di volume dV del sistema comporta una variazione dei livelli di energia ϵ_i indotta dalla condizione di quantizzazione del momento lineare: se il volume diminuisce, i livelli si distanziano. La (15.54) mostra che calore e lavoro si riconducono alla variazione rispettivamente delle popolazioni n_i e dei valori ϵ_i dei livelli di singolo atomo.

Vediamo ora come questa formula (15.54) si adatta a diverse possibili trasformazioni semplici del gas ideale monoatomico. Per ogni trasformazione considereremo il corrispondente grafico nel piano $T - S$.

Compressione adiabatica

In una compressione adiabatica non c'è scambio di calore, per cui

$$dU = dW = \sum_i \langle n_i \rangle d\epsilon_i \quad (15.55)$$

L'energia interna U e la temperatura T aumentano, mentre l'entropia S resta costante.

Il lavoro fatto sul sistema comporta un aumento della separazione dei livelli di energia. La distribuzione delle singole particelle sui livelli non viene modificata, perché non c'è scambio di calore. Si modifica però la distribuzione rispetto all'asse delle energie (Fig. 15.2, a sinistra).

Compressione isoterma

Nella compressione isoterma del gas ideale la temperatura e l'energia interna restano invariate: $dU = 0$, $dT = 0$. Calore e lavoro sono uguali ed opposti. Il gas cede calore all'ambiente e riduce la sua entropia.

$$dW = -dQ, \quad \Rightarrow \quad \sum_i \epsilon_i d\langle n_i \rangle = - \sum_i \langle n_i \rangle d\epsilon_i \quad (15.56)$$

Il lavoro fatto sul sistema comporta ancora un aumento della separazione dei livelli di energia. Anche la distribuzione delle singole particelle sui livelli viene modificata, perché c'è scambio di calore. Non si modifica però la distribuzione rispetto all'asse delle energie (Fig. 15.2, al centro).

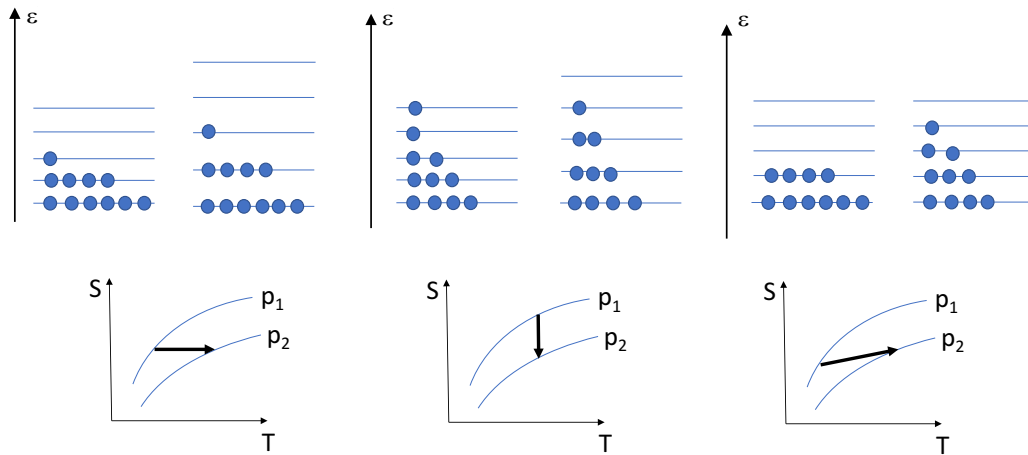


Figura 15.2: Rappresentazione schematica del diverso effetto sui livelli energetici e sulla loro popolazione delle tre trasformazioni del gas ideale considerate nel testo. Da sinistra a destra: compressione adiabatica, compressione isoterma, riscaldamento volume costante. Le due isobare nel piano $T - S$ si riferiscono a due pressioni $p_2 > p_1$.

Riscaldamento a volume costante

Il sistema scambia solo calore, non lavoro con l'ambiente.

$$dU = (dQ)_V = \sum_i \epsilon_i d\langle n_i \rangle \quad (15.57)$$

Aumentano sia l'energia interna U che la temperatura T e l'entropia S .

I livelli di energia non vengono modificati, perché non c'è lavoro. La distribuzione delle particelle viene modificata sia rispetto ai singoli livelli che rispetto all'asse delle energie (Fig. 15.2, a destra).

Temperatura ed entropia

Nelle semplici trasformazioni del gas ideale considerate sopra è possibile dare un'interpretazione delle variazioni di temperatura e di entropia in relazione all'occupazione dei livelli di energia di particella singola:

- a) una variazione di temperatura T comporta una variazione della distribuzione delle particelle rispetto all'asse delle energie
- b) una variazione di entropia S comporta una variazione della distribuzione delle particelle rispetto ai livelli di energia

Vedremo una simile analisi più avanti, applicata alla statistica dei sistemi paramagnetici del Cap. 18.

Riscaldamento a pressione costante

Se il riscaldamento avviene a pressione costante, il gas fa lavoro sull'esterno. Tutti i termini del bilancio energetico

$$dU = dQ + dW = \sum_i \epsilon_i d\langle n_i \rangle + \sum_i \langle n_i \rangle d\epsilon_i \quad (15.58)$$

sono diversi da zero.

Aumentano sia l'energia interna U che la temperatura T e l'entropia S , ma anche i livelli di energia vengono modificati.

Il calore scambiato a pressione costante corrisponde alla variazione di entalpia:

$$dH = (dQ)_p = dU - dW = dU + p dV = \sum_i \epsilon_i d\langle n_i \rangle. \quad (15.59)$$

Capitolo 16

Statistica delle particelle

Nel Cap. 14 abbiamo introdotto il concetto di insieme statistico canonico, costituito da $\mathcal{N}$ repliche di un *sistema macroscopico* costituito a sua volta da un elevato numero N di costituenti elementari, quindi un sistema termodinamico. Abbiamo quindi derivato la distribuzione canonica e nel Cap. 15 l'abbiamo collegata alle proprietà termodinamiche.

All'inizio del Cap. 14 avevamo anticipato che lo stesso formalismo canonico può essere applicato, a determinate condizioni, anche a insiemi canonici costituiti da $\mathcal{N}$ *sistemi microscopici*, cioè sistemi costituiti da una sola particella (ad esempio un atomo, una molecola, un modo normale di vibrazione): si tratta quindi di sistemi fisici *non* termodinamici.

In questo capitolo vogliamo approfondire l'applicazione del metodo degli insiemi statistici a sistemi costituiti da una singola particella, ovvero alla statistica delle particelle.

Allo scopo, è necessario preventivamente approfondire un aspetto fondamentale, cioè quello della distinguibilità delle particelle identiche (§ 16.1). Si tratta di un problema di natura puramente quantistica che ha profonde implicazioni di principio e notevoli applicazioni pratiche. Il problema della distinguibilità non esiste per i sistemi macroscopici (termodinamici) considerati nei precedenti capitoli 14 e 15, visto che si tratta di sistemi ovviamente distinguibili.

In questo capitolo verranno studiate le caratteristiche fondamentali delle statistiche per le particelle identiche (§ 16.2) e si introdurranno le distribuzioni di Maxwell-Boltzmann per le particelle identiche distinguibili, di Bose-Einstein per le particelle indistinguibili di spin intero e di Fermi-Dirac per le particelle indistinguibili di spin semi-intero (16.3).

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann per le particelle identiche distinguibili non è altro che la distribuzione canonica del Cap. 14 applicata a sistemi costituiti da una sola particella ($N = 1$) e sarà analizzata in dettaglio al § 16.4. Le considerazioni sulla distinguibilità e indistinguibilità delle particelle identiche consentiranno anche, al termine del § 16.4, di fornire una spiegazione del paradosso di Gibbs sul mescolamento dei gas, incontrato al § 11.2.

Alcune proprietà delle distribuzioni di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac verranno analizzate rispettivamente nei § 16.5 e 16.6.

16.1 Distinguibilità e indistinguibilità

Consideriamo un sistema costituito da N particelle identiche (N elettroni, N atomi di idrogeno, etc).

Ricordiamo ancora che nel caso di sistemi costituiti da un numero molto grande di particelle ($N \simeq 10^{23}$), non è possibile considerare il sistema in uno stato stazionario descritto da un'unica funzione d'onda (come ad esempio si può fare nel caso di un atomo a molti elettroni). A causa delle seppure deboli interazioni con l'ambiente circostante il sistema ha energia totale non perfettamente costante $E \pm \delta E$ e passa con continuità attraverso diversi stati microscopici. È pertanto necessaria una descrizione di tipo statistico, in cui si fa riferimento agli stati stazionari di particella singola, che possono lentamente variare nel tempo a causa delle deboli interazioni tra particelle e con l'ambiente circostante.

Nella meccanica classica, le particelle, anche se identiche, sono sempre distinguibili, in quanto, almeno in linea di principio, posizione e velocità di ogni particella possono essere determinate con incertezza sufficientemente bassa da determinare in modo univoco le traiettorie delle singole particelle.

Nella meccanica quantistica, il principio di indeterminazione impedisce di conoscere con esattezza contemporaneamente la posizione e la velocità di una particella. Non è quindi definibile con precisione la traiettoria delle particelle. Consideriamo infatti due particelle, 1 e 2, che si avvicinano, interagiscono e si allontanano; dopo l'interazione non siamo in grado di distinguere la particella 1 dalla particella 2, perché non abbiamo potuto seguire con precisione le loro traiettorie.

L'analisi del comportamento quantistico della materia ha portato alla necessità di considerare in modo separato non solo le particelle identiche distinguibili e quelle indistinguibili, ma, tra le indistinguibili, quelle dotate di spin intero e quelle dotate di spin semi-intero.

Esistono quindi tre tipi di particelle, caratterizzate da differenti proprietà di simmetria della funzione d'onda e da differenti distribuzioni in energia.

a) Particelle identiche distinguibili

Sono distinguibili anche in meccanica quantistica, oltre che in meccanica classica, gli atomi di un cristallo, le cui posizioni sono fissate al reticolo, oppure i modi normali di vibrazione di un cristallo. Come vedremo, le particelle identiche distinguibili obbediscono ad una statistica detta di Maxwell-Boltzmann.

La funzione d'onda di uno stato stazionario di due particelle identiche distinguibili 1 e 2 è il prodotto di funzioni d'onda di particella singola:

$$\Psi = C \psi_a(1) \psi_b(2), \quad (16.1)$$

dove a e b individuano due possibili stati (anche coincidenti) e C è una costante di normalizzazione. Due particelle identiche distinguibili 1 e 2 possono accomodarsi in due stati a e b in $4=2 \times 2$ modi distinti, corrispondenti alle 4 distinte funzioni d'onda

$$\psi_a(1) \psi_b(2), \quad \psi_a(2) \psi_b(1), \quad \psi_a(1) \psi_a(2), \quad \psi_b(1) \psi_b(2). \quad (16.2)$$

Generalizzando a N particelle, la funzione d'onda di ogni possibile stato stazionario delle N particelle è il prodotto delle N funzioni d'onda di singola particella, ciascuna in uno stato determinato:

$$\Psi = C \psi_{a_1}(1) \psi_{a_2}(2) \cdots \psi_{a_N}(N), \quad (16.3)$$

dove gli indici a_i individuano i possibili stati di particella singola (anche coincidenti).

N particelle identiche distinguibili possono accomodarsi in N stati in $N \times N$ modi distinti (ogni particella può accomodarsi indifferentemente in ognuno degli N stati).

b) Particelle identiche indistinguibili di spin intero

È il caso, ad esempio, degli atomi di ^4He ma anche dei fotoni (quanti del campo elettromagnetico) e dei fononi (quanti dei modi normali di vibrazione degli atomi di un cristallo).

Come vedremo, le particelle identiche indistinguibili di spin intero obbediscono alla statistica detta di Bose-Einstein, e sono perciò chiamate *bosoni*.

Le proprietà dei sistemi costituiti da bosoni vengono interpretate assumendo che la loro funzione d'onda sia simmetrica rispetto allo scambio di due qualsiasi particelle. Per garantire la simmetria, la funzione d'onda di due bosoni, 1 e 2, va espressa come

$$\Psi = A [\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2)], \quad (16.4)$$

dove a e b individuano due possibili stati (anche coincidenti) e A è una costante di normalizzazione. È evidente che lo scambio dei due bosoni 1 e 2 non modifica la funzione d'onda.

I due bosoni 1 e 2 possono accomodarsi in due stati a e b in 3 modi distinti, corrispondenti alle 3 distinte funzioni d'onda

$$[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)], \quad \psi_a(1)\psi_a(2), \quad \psi_b(1)\psi_b(2). \quad (16.5)$$

Rispetto al caso delle particelle distinguibili, i bosoni manifestano una maggiore probabilità di raggrupparsi nello stesso stato.

La funzione d'onda di ogni stato stazionario di N bosoni si ottiene sommando su tutte le $N!$ possibili permutazioni delle N particelle:

$$\begin{aligned} \Psi = A \quad [& \psi_{a_1}(1)\psi_{a_2}(2) \cdots \psi_{a_N}(N) \\ & + \psi_{a_1}(2)\psi_{a_2}(1) \cdots \psi_{a_N}(N) \\ & + \cdots \\ & + \text{le altre permutazioni}], \end{aligned} \quad (16.6)$$

dove gli indici a_i individuano i possibili stati di particella singola (anche coincidenti).

Esempio 1: Sono bosoni le particelle elementari con spin intero, quali i mesoni (ad es. i pioni).

Esempio 2: Sono bosoni gli atomi in cui la somma di protoni, neutroni ed elettroni è un numero pari, per cui lo spin totale è intero (ad esempio l'isotopo ^4He).

Esempio 3: È un bosone il fotone, il quanto di energia dei campi elettromagnetici, cui va attribuito spin 1. I fotoni possono essere facilmente creati e distrutti; la statistica dei fotoni non è quindi vincolata ad un numero N costante.

Esempio 4: Obbediscono alla statistica di Bose-Einstein, e sono quindi considerati bosoni, anche i fononi, cioè i quanti dei modi vibrazionali nei cristalli. Anche i fononi, come i fotoni, possono essere facilmente creati e distrutti; la statistica dei fononi, come quella dei fotoni, non è quindi vincolata ad un numero N costante.

c) Particelle identiche indistinguibili di spin semi-intero

È il caso, ad esempio, degli elettroni, dei neutroni, degli atomi di ^3He .

Come vedremo, le particelle identiche indistinguibili di spin semi-intero obbediscono la statistica detta di Fermi-Dirac, e sono perciò chiamate *fermioni*.

Le proprietà dei sistemi costituiti da fermioni vengono interpretate assumendo che la loro funzione d'onda sia anti-simmetrica (cioè cambi di segno) rispetto allo scambio di due qualsiasi fermioni. Per garantire l'anti-simmetria, la funzione d'onda di due fermioni 1 e 2 va espressa come

$$\Psi = A [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] = A \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_a(2) \\ \psi_b(1) & \psi_b(2) \end{vmatrix}, \quad (16.7)$$

dove a e b individuano due possibili stati e A è una costante di normalizzazione.

Due fermioni 1 e 2 possono accomodarsi in due stati a e b in un solo modo, un fermione per ogni stato; infatti, se due fermioni sono posti nello stesso stato, la funzione d'onda si annulla (Principio di esclusione di Pauli).

L'espressione della funzione d'onda in forma di determinante consente la facile estensione al caso di N fermioni (determinante a N righe e N colonne).

Esempio 1: Sono fermioni le particelle elementari con spin $1/2$, quali i leptoni (ad es. elettroni, muoni, neutrini) e i barioni (ad es. protoni e neutroni).

Esempio 2: Sono fermioni gli atomi in cui la somma di protoni, neutroni ed elettroni è un numero dispari, per cui lo spin totale è semi-intero (ad esempio l'isotopo ^3He).

Due possibili approcci statistici

Il trattamento statistico di un sistema di N particelle può essere fatto seguendo due diversi approcci, entrambi basati sul formalismo della distribuzione canonica (si riveda in proposito l'inizio del Capitolo 14).

Primo approccio

Un primo approccio consiste nel considerare

- un sistema macroscopico costituito da tutte le N particelle
- un insieme canonico costituito da $\mathcal{N}$ repliche del sistema di N particelle; le $\mathcal{N}$ repliche del sistema sono ovviamente distinguibili e debolmente interagenti tra loro

Il metodo, a carattere generale, è stato delineato nel Capitolo 14. La sua validità di principio non dipende dal tipo di particelle (distinguibili o indistinguibili) o dall'entità delle interazioni tra le particelle. Vale sempre la distribuzione canonica. Noti i livelli di energia dell'intero sistema, si calcola la funzione di partizione canonica (14.17)

$$Z = \sum_j e^{-E_j/k_B T}, \quad (16.8)$$

dove la somma è qui fatta sugli stati j (non sui livelli) dell'intero sistema e E_j è l'energia dello stato j -mo dell'intero sistema; nota Z , si ricavano le funzioni termodinamiche (§ 15.4). Particolarmente diretta è la relazione tra la funzione di partizione del sistema e la funzione di Helmholtz, eq. (15.48):

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (16.9)$$

La probabilità che il sistema si trovi nello stato j -mo è

$$P_j = \frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} = \frac{1}{Z} e^{-E_j/k_B T} = e^{-(E_j - F)/k_B T}. \quad (16.10)$$

Se le particelle sono debolmente interagenti, l'energia E_j degli stati dell'intero sistema può essere espressa come la somma sulle energie degli stati di particella singola ϵ_s .

$$Z = \sum_j e^{-(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 \dots)/k_B T} \quad (16.11)$$

Il numero medio di particelle che si trovano nello stato s con energia ϵ_s è

$$\langle n_s \rangle = \sum_j n_s P_j = \frac{1}{Z} \sum_j n_s e^{-(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 \dots)/k_B T} \quad (16.12)$$

(Stiamo qui considerando gli stati di particella singola, non i livelli; stati diversi possono quindi corrispondere ad uno stesso valore degenero di energia). Per le particelle distinguibili e per i bosoni i numeri n_s possono essere qualsiasi, per i fermioni i numeri n_s possono assumere solo i valori 0 e 1 (principio di esclusione di Pauli).

La distribuzione dell'energia sui singoli livelli ϵ_i (data dai valori n_i) dipende dalle differenti proprietà di distinguibilità delle particelle. Quindi anche il computo di Z differisce a seconda delle proprietà di distinguibilità delle particelle. Per tener conto di queste diverse proprietà, è necessario ricorrere al secondo approccio.

Secondo approccio

Il secondo approccio consiste nel considerare le statistiche di particella singola, cui è dedicato specificamente questo capitolo. In questo secondo approccio è necessario tener conto della distinguibilità delle particelle.

- a) Per particelle *distinguibili* e *debolmente interagenti* si considerano
- un sistema composto da una singola particella,
 - un insieme canonico composto da N repliche della singola particella, distinguibili e debolmente interagenti; l'energia dell'insieme statistico è costante, $E \pm \delta E$.

Questa trattazione porta alla distribuzione canonica di particella singola, detta distribuzione di Maxwell-Boltzmann (M.B.).

- b) Per particelle *indistinguibili* si devono usare procedimenti diversi da quello che porta alla distribuzione canonica; si dovranno distinguere due tipi di distribuzione:
- distribuzione di Bose-Einstein (B.E.) per particelle di spin intero;
 - distribuzione di Fermi-Dirac (F.D.) per particelle di spin semintero.

16.2 Calcolo dei microstati

Le differenti caratteristiche delle particelle identiche che abbiamo presentato nel § 16.1 corrispondono a differenti proprietà, che sono evidenziate in modo efficace dalle rispettive leggi di distribuzione.

Per arrivare a determinare le leggi di distribuzione è conveniente, come già fatto al Cap. 14 per la distribuzione canonica, partire dal calcolo dei micro-stati che realizzano una generica distribuzione $\{n_i\}$, per poi determinare la distribuzione che massimizza il numero di micro-stati.

Indichiamo con N il numero di particelle, con ϵ_i l'energia dei livelli di particella singola, con g_i la loro degenerazione. Con n_i indichiamo il numero di particelle al livello ϵ_i . Qui di seguito calcoliamo il numero di microstati per i diversi tipi di particelle. Al successivo § 16.3 calcoleremo la distribuzione più probabile per ogni caso.

a) Particelle identiche distinguibili

Il calcolo del numero Ω_{MB} di micro-stati che realizzano una data distribuzione $\{n_1, n_2, n_3 \dots n_i \dots\}$ per particelle identiche distinguibili è già stato fatto al § 14.1 per ricavare la distribuzione canonica (che si riferisce infatti a sistemi identici distinguibili); riprendiamo quindi l'eq. (14.7), tenendo conto che ora il sistema è la singola particella e l'insieme statistico è il sistema di N particelle, e sostituendo quindi $\mathcal{N}!$ con $N!$ e gli N_i con gli n_i :

$$\Omega_{MB} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (16.13)$$

L'indice MB sta per “Maxwell-Boltzmann”.

b) Particelle identiche indistinguibili con spin intero (bosoni)

Il calcolo dei microstati dei bosoni è diverso da quello delle particelle distinguibili e deve essere fatto seguendo una procedura differente. Al livello i -mo sono disponibili g_i stati. Le n_i particelle possono distribuirsi in qualsiasi modo sui g_i stati del livello i -mo.

Possiamo iniziare il computo considerando schematicamente le n_i particelle del livello i -mo come fossero intercalate da $g_i - 1$ pareti (Fig. 16.1): particelle e pareti possono essere permutate tra loro in $(n_i + g_i - 1)!$ modi. Dobbiamo però tener conto che le permutazioni delle n_i particelle e delle $g_i - 1$ pareti corrispondono allo stesso microstato, e quindi dividere per $n_i!$ e per $(g_i - 1)!$.



Figura 16.1: Schema per il calcolo del numero di microstati bosonici relativi ad n_i particelle su un livello di energia di degenerazione g_i . Le palline nere rappresentano le n_i particelle, le linee verticali rappresentano $g_i - 1$ pareti.

Il numero totale Ω_{BE} di micro-stati si ottiene moltiplicando tra di loro il numero di micro-stati relativi a ciascun livello:

$$\Omega_{BE} = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (16.14)$$

L'indice BE sta per “Bose-Einstein”.

c) Particelle identiche indistinguibili con spin semi-intero (fermioni)

Nel caso dei fermioni, particelle di spin semi-intero, non ci può essere più di una particella per ognuno degli stati disponibili. Il numero di particelle per un dato livello non può quindi superare la degenerazione del livello: $n_i \leq g_i$.

Iniziamo il computo dei microstati considerando un singolo livello di energia: la prima particella sistemata al livello i -mo ha g_i possibilità, la seconda $g_i - 1$ possibilità, e così via fino all'ultima particella, che ha $g_i - n_i + 1$ possibilità. Dobbiamo però tener anche conto che le permutazioni delle n_i particelle corrispondono allo stesso microstato.

Il numero totale Ω_{FD} di micro-stati si ottiene moltiplicando tra di loro il numero di micro-stati relativi a ciascun livello:

$$\Omega_{\text{FD}} = \prod_i \frac{g_i(g_i - 1)(g_i - 2) \dots (g_i - n_i + 1)}{n_i!} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (16.15)$$

L'indice FD sta per "Fermi-Dirac".

d) Particelle identiche indistinguibili: approssimazione classica

Abbiamo visto che il numero di micro-stati è differente per i tre casi considerati sopra (particelle distinguibili, bosoni e fermioni).

È tuttavia interessante notare come il numero dei micro-stati di bosoni e fermioni tenda ad assumere lo stesso valore quando le popolazioni dei singoli livelli tendono a diluirsi, per cui il numero di particelle accomodate su ogni livello è molto minore della degenerazione del livello stesso; situazione che tende a verificarsi tipicamente al crescere della temperatura.

Nel caso in cui $n_i \ll g_i$, cioè i livelli siano poco densamente popolati, si possono fare le seguenti approssimazioni per il conteggio dei micro-stati di bosoni e fermioni:

$$\text{per } \Omega_{\text{BE}} : \quad \frac{(n_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!} = (g_i + n_i - 1)(g_i + n_i - 2) \dots g_i \simeq g_i^{n_i}$$

$$\text{per } \Omega_{\text{FD}} : \quad g_i(g_i - 1)(g_i - 2) \dots (g_i - n_i + 1) \simeq g_i^{n_i}$$

Pertanto il numero di micro-stati tende ad uno stesso limite per bosoni e fermioni:

$$\left[\begin{array}{c} \Omega_{\text{BE}} \\ \Omega_{\text{FD}} \end{array} \right] \longrightarrow \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \Omega_{\text{cl}} \quad (16.16)$$

Il valore Ω_{cl} corrisponde al limite classico per particelle identiche indistinguibili.

Si noti che il valore Ω_{cl} della (16.16) differisce per un fattore $N!$ dal valore Ω_{MB} della (16.14). L'indistinguibilità riduce di un fattore $N!$ il numero di microstati che realizzano una certa distribuzione.

Su questo fatto si basa la spiegazione, che sarà fatta alla fine del § 16.4, del paradosso di Gibbs relativo alle miscele di gas ideali, incontrato al § 11.2.

16.3 Distribuzioni più probabili

Una volta calcolato, per ogni tipo di particella, il numero Ω di micro-stati che realizzano una data distribuzione $\{n_1, n_2, n_3 \dots n_i \dots\}$ delle particelle sui livelli di energia disponibili, vogliamo determinare, per ognuno dei casi considerati, qual è la distribuzione più probabile.

Allo scopo, seguiamo la stessa procedura utilizzata al § 14.1 per ricavare la distribuzione canonica nel caso di sistemi termodinamici.

Assumiamo ancora che all'equilibrio tutti i micro-stati siano equi-probabili. Massimizziamo il $\ln \Omega$ per i diversi tipi di particelle, con le condizioni $\sum n_i = N$ e $\sum \epsilon_i n_i = E$, facendo uso della tecnica dei moltiplicatori di Lagrange.

Senza riportare i conti in dettaglio, elenchiamo di seguito i risultati, con l'espressione sia dei valori n_i che degli "indici di occupazione" n_i/g_i .

a) Particelle distinguibili: Maxwell-Boltzmann

Per particelle identiche distinguibili, la distribuzione più probabile è la distribuzione detta di Maxwell-Boltzmann (MB)

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i}}, \quad \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i}} = e^{-\alpha-\beta\epsilon_i} \quad (16.17)$$

La distribuzione MB non è altro che la distribuzione canonica del § 14.1 applicata alle singole particelle debolmente interagenti anziché ai sistemi termodinamici. La approfondiremo nel seguito al § 16.4.

b) Particelle indistinguibili con spin intero: Bose-Einstein

Per particelle identiche indistinguibili con spin intero (bosoni), la distribuzione più probabile è la distribuzione detta di Bose-Einstein (BE)

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - 1}, \quad \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - 1} \quad (16.18)$$

Approfondiremo le proprietà della statistica di Bose-Einstein al § 16.5.

c) Particelle indistinguibili con spin semi-intero: Fermi-Dirac

Per particelle identiche indistinguibili con spin semi-intero (fermioni), la distribuzione più probabile è la distribuzione detta di Fermi-Dirac (FD)

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} + 1}, \quad \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} + 1} \quad (16.19)$$

Si noti che il denominatore nella (16.19) non può essere inferiore all'unità, per cui $n_i/g_i \leq 1$, ossia $n_i \leq g_i$. L'indice di occupazione non può essere superiore all'unità, come previsto dall'antisimmetria delle funzioni d'onda dei fermioni, ossia dal principio di esclusione di Pauli.

Questo fatto distingue nettamente la distribuzione FD dalle distribuzioni MB e BE, per le quali l'indice di occupazione n_i/g_i non è limitato superiormente se non dal numero totale di particelle N .

Approfondiremo le proprietà della statistica di Fermi-Dirac al § 16.6.

d) Particelle indistinguibili, limite classico

Un modo compatto per rappresentare e confrontare le tre distribuzioni MB, BE e FD è esprimerle tramite l'inverso degli indici di occupazione n_i/g_i . Le tre distribuzioni si possono così riassumere in un'unica formula, in cui le differenze sono espresse da un parametro δ :

$$\frac{g_i}{n_i} + \delta = e^{\alpha+\beta\epsilon_i}, \quad \text{dove } \delta = \begin{cases} 0 & \text{(MB)} \\ +1 & \text{(BE)} \\ -1 & \text{(FD)} \end{cases} \quad (16.20)$$

Le differenze tra le tre distribuzioni diventano trascurabili quando $g_i/n_i \gg 1$, cioè quando $n_i \ll g_i$, ovvero i livelli sono poco densamente popolati.

Sono le stesse condizioni che, come abbiamo visto sopra, fanno tendere i numeri di microstati Ω_{BE} (16.14) e Ω_{FD} (16.15) all'approssimazione classica Ω_{cl} (16.16).

La distribuzione risultante quando $n_i \ll g_i$ è pertanto

$$n_i \simeq \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i}}, \quad \frac{n_i}{g_i} \simeq \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i}}, \quad (16.21)$$

La (16.21) è identica alla (16.17): la forma della distribuzione non dipende dalla distinguibilità delle particelle. Il computo dei microstati è però diverso, come mostrano le (16.13) e (16.16); la differenza è il fattore $N!$, che non influisce sulla procedura di massimizzazione, in quanto $d \ln N! = 0$, ma influisce sul calcolo dell'entropia S .

Osservazione importante

Come abbiamo già osservato per la distribuzione canonica al Cap. 14, le quattro distribuzioni elencate qui sopra sono *le più probabili*, non le uniche. Tuttavia, per N molto grande (e tipicamente nei casi pratici $N \simeq 10^{23}$) la distribuzione più probabile diviene fortemente dominante.

Il parametro β

Il parametro β compare in tutte le distribuzioni; nel calcolo della distribuzione più probabile, β è il moltiplicatore di Lagrange per la conservazione dell'energia $\sum \epsilon_i n_i = E$.

Il parametro β ha lo stesso significato per tutte le distribuzioni: esso caratterizza lo stato di equilibrio termico. Lo si può dimostrare con la stessa procedura utilizzata nel § 14.3, cioè considerando due insiemi di particelle a contatto termico, e verificando che β è uguale per entrambi.

L'identificazione $\beta = 1/k_B T$ si fa supponendo che almeno uno dei sistemi segua la distribuzione canonica di MB.

Il parametro α

Anche il parametro α compare in tutte le distribuzioni; nel calcolo della distribuzione più probabile α è il moltiplicatore di Lagrange per la conservazione del numero di particelle $\sum n_i = N$.

La valutazione del parametro α è fatta in modo differente per le tre distribuzioni. È relativamente semplice per la distribuzione di Maxwell-Boltzmann (§16.4), dove, in analogia con la distribuzione canonica, dà origine alla funzione di partizione molecolare z ; è molto più complessa per le distribuzioni di Bose-Einstein (§16.5) e di Fermi-Dirac (§16.6).

Un caso particolare della distribuzione di Bose-Einstein è dato dai sistemi in cui il numero N non è fissato, ad esempio il caso dei sistemi di fotoni o di fononi, che possono essere creati o distrutti. In tale caso il moltiplicatore di Lagrange per la conservazione del numero di particelle non esiste e $\alpha = 0$.

16.4 Statistica di Maxwell-Boltzmann

Approfondiremo ora alcuni aspetti della distribuzione di Maxwell-Boltzmann per particelle distinguibili e della distribuzione per particelle indistinguibili al limite classico.

In particolare, troveremo la relazione tra la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per particelle singole che costituiscono un sistema termodinamico e la distribuzione canonica per l'intero sistema termodinamico.

16.4.1 Funzioni di partizione molecolare e canonica

La condizione di normalizzazione $\sum n_i = N$ nella distribuzione di Maxwell-Boltzmann (16.17) e nell'approssimazione classica delle distribuzioni quantistiche (16.21) impone che

$$N = \sum_i n_i = \frac{1}{e^\alpha} \sum_i \frac{g_i}{e^{\beta \epsilon_i}} \quad (16.22)$$

per cui

$$\frac{1}{e^\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{N}{z}, \quad \text{con } z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}. \quad (16.23)$$

La funzione z è detta “funzione di partizione molecolare” e corrisponde formalmente alla funzione di partizione canonica Z dei sistemi termodinamici introdotta al § 14.3.

L'indice di occupazione relativo al livello di energia i -mo viene pertanto scritto come

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{N}{z} e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (16.24)$$

Facendo riferimento alla funzione di partizione molecolare z , le distribuzioni (16.17) e (16.21) possono essere riscritte in termini di probabilità dei livelli come

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{z} g_i e^{-\beta \epsilon_i}. \quad (16.25)$$

Collegamento tra le funzioni di partizione Z e z

Le due funzioni di partizione, quella canonica Z e quella molecolare z , pur essendo definite in modo simile, descrivono realtà differenti:

Z è la somma sugli stati dell'intero sistema di N particelle ed è legata alla distribuzione canonica dei sistemi macroscopici; come abbiamo visto al § 15.4, la conoscenza di Z equivale alla conoscenza delle proprietà termodinamiche del sistema, cosicché da Z si possono ricavare tutte le funzioni termodinamiche;

z è la somma sugli stati di particella singola.

È comunque possibile e utile stabilire un collegamento tra le due funzioni di partizione z e Z . Per particelle identiche *debolmente interagenti*, l'energia E_j dello stato j -mo del sistema termodinamico costituito da N particelle è legata alle energie ϵ_i di particella singola della relazione

$$E_j = \sum_i n_i \epsilon_i, \quad (16.26)$$

dove n_i è il numero di particelle che si trovano al livello i -mo di energia ϵ_i . Pertanto

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_j e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 \dots)}, \quad (16.27)$$

dove j numera gli stati del sistema, non i livelli, e quindi non c'è il fattore di degenerazione per gli autovalori di energia dell'intero sistema.

Sostituiamo ora la somma su tutti gli stati j del sistema con la somma su tutte le possibili distribuzioni $\{n_1, n_2, \dots\}$ dell'energia del sistema sui livelli di energia ϵ_i di particella singola, tenendo conto della degenerazione g_i dei livelli.

Per *particelle distinguibili* ogni distribuzione si può realizzare nel numero Ω_{MB} di modi dato dalla (16.13), per cui:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} \left(N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 \dots)} \\ &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} \frac{N!}{\prod_i n_i!} (g_1 e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} (g_2 e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots \\ &= (g_1 e^{-\beta \epsilon_1} + g_2 e^{-\beta \epsilon_2} + \dots)^N = \left(\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \right)^N = z^N, \end{aligned} \quad (16.28)$$

dove l'ultima riga è stata ottenuta ricordando l'espressione della potenza N -ma di un polinomio:

$$\left(\sum_i a_i \right)^N = \sum_{(n_1, n_2, \dots)} N! \prod_i \frac{a_i^{n_i}}{n_i!}, \quad \left(\sum_i n_i = N \right) \quad (16.29)$$

Ricordando che, per la (16.23), $z = e^\alpha / N$, si può scrivere il logaritmo di Z come

$$\ln Z = N \ln z = N\alpha - N \ln N. \quad (16.30)$$

Per *particelle indistinguibili* al limite classico (Bose-Einstein o Fermi-Dirac con $g_i \gg n_i$), il numero di modi in cui si realizza una distribuzione $\{n_1, n_2, \dots\}$ è dato dalla (16.16), ovvero

$$\Omega_{\text{cl}} = \frac{1}{N!} \Omega_{\text{MB}} \quad (16.31)$$

per cui è $Z = z^N/N!$.

Riassumendo in modo schematico le due situazioni (particelle identiche distinguibili e indistinguibili al limite classico), le relazioni tra le funzioni di partizione canonica e molecolare sono rispettivamente:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Partic. distinguibili} \\ Z_{\text{MB}} = z^N \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{c} \text{Partic. indistinguibili} \\ \text{al limite classico} \\ Z_{\text{cl}} = z^N/N! \end{array} \right] \quad (16.32)$$

16.4.2 Esempi

Cerchiamo di chiarire il ruolo della distribuzione (16.25) con due esempi, un insieme di oscillatori armonici ed un gas ideale.

Esempio 1: Sistema di oscillatori armonici

Consideriamo un sistema di N oscillatori armonici di uguale frequenza angolare $\omega = 2\pi\nu$. I livelli di energia sono $\epsilon_n = \hbar\omega (1/2 + n)$, dove $\hbar$ è la costante di Planck ridotta e $n \geq 0$ un numero intero.

L'esempio ricalca il modello di Einstein per i modi normali di vibrazione di un cristallo già considerato nell'ambito del formalismo microcanonico al § 13.4. La prospettiva è però qui diversa. Lì si è considerato un sistema isolato costituito da N oscillatori armonici e si sono contati i microstati dell'intero sistema. Qui si focalizza l'attenzione sul singolo oscillatore termostato in un bagno di N oscillatori simili. In ogni caso, gli oscillatori (modi normali) sono da considerare come particelle identiche distinguibili e quindi soggette alla statistica di Maxwell-Boltzmann.

I livelli dell'oscillatore armonico sono non degeneri, $g_i = 1$: ad ogni livello corrisponde un solo stato. La funzione di partizione molecolare (14.17) è

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(1/2+n)} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (16.33)$$

dove l'ultimo passaggio è basato sull'eguaglianza $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1/(1-x)$ se $|x| < 1$. Esempi di funzione di partizione per l'oscillatore armonico sono mostrati in Fig. 16.2, a sinistra.

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$p_n = \frac{1}{z} e^{-\beta\epsilon_n} = \frac{1}{z} e^{-\epsilon_n/k_B T} \quad (16.34)$$

mostra che, per una data temperatura T , la probabilità p_n che un oscillatore abbia l'energia ϵ_n diminuisce esponenzialmente al crescere dell'energia (Fig. 16.2, a destra).

La funzione di partizione canonica (cioè dell'intero sistema) è

$$Z = z^N = \left[\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right]^N \quad (16.35)$$

Casi più interessanti dal punto di vista pratico prevedono la presenza di modi normali (oscillatori armonici) di diverse frequenze $\hbar\omega_s$. In tali casi, le particelle (gli oscillatori) non sono evidentemente identiche. Si può però ugualmente scrivere la funzione di partizione canonica dell'intero sistema come prodotto delle funzioni di partizione molecolare dei diversi oscillatori

$$Z = \prod_s \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s}} \quad (16.36)$$

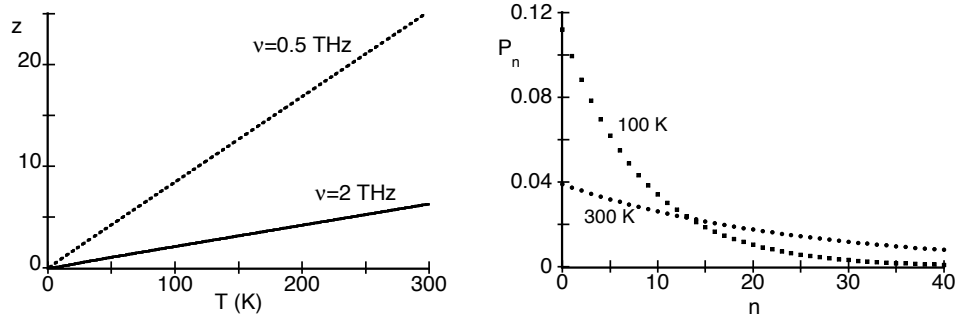


Figura 16.2: A sinistra: funzioni di partizione molecolare per oscillatori armonici di frequenze rispettivamente $\nu = 0.5$ e 2 THz in funzione della temperatura. A destra: distribuzioni di Maxwell-Boltzmann per oscillatori armonici di frequenza $\nu = 0.5$ THz a due diverse temperature, 100 e 300 K.

Esempio 2: Gas diluito

Consideriamo un sistema costituito dagli N atomi di un gas monoatomico diluito contenuto in un recipiente cubico di lato L . Anche questo esempio è già stato considerato in precedenza, al § 12.2, in relazione all'insieme statistico microcanonico.

Si tratta di un sistema di particelle indistinguibili, che possiamo però trattare al limite classico in ragione della sua diluizione.

I livelli di energia ϵ_i , al contrario del caso dell'oscillatore armonico, sono degeneri. Ad ogni livello di energia ϵ_i corrispondono g_i diversi stati caratterizzati da differenti componenti del momento lineare. Riprendendo la (12.5),

$$\epsilon_i = \frac{2\pi^2\hbar^2}{Lm} (n_{ix}^2 + n_{iy}^2 + n_{iz}^2), \quad (16.37)$$

dove gli n_{ij} sono numeri interi positivi. Al crescere dell'energia ϵ_i cresce il numero di terne di valori n_{ij} che soddisfano la (16.37). La degenerazione g_i cresce quindi con l'energia.

Poiché i livelli di energia sono estremamente vicini, sostituiamo l'indice di degenerazione g_i con la densità degli stati $g(\epsilon)$, che si può dimostrare essere:

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} V \sqrt{\epsilon} d\epsilon. \quad (16.38)$$

La funzione di partizione molecolare è

$$z = \int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = \frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \quad (16.39)$$

La densità degli stati cresce con la radice quadrata di ϵ ; è interessante confrontare il suo andamento con quello decrescente del fattore esponenziale (Fig. 16.3, a sinistra).

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle energie è data dalla densità di probabilità

$$f_\epsilon(\epsilon) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT}. \quad (16.40)$$

La distribuzione non dipende dal tipo di gas (Fig. 16.3 al centro).

È interessante notare a questo punto che la distribuzione di Maxwell-Boltzmann di particella singola non è fortemente ristretta intorno al valor medio come la distribuzione canonica dei sistemi macroscopici, nonostante le due distribuzioni siano formalmente simili. Nel caso della distribuzione canonica infatti lo scarto quadratico medio è $\sigma \propto 1/\sqrt{N}$, dove N è un numero molto grande, tipicamente dell'ordine 10^{23} .

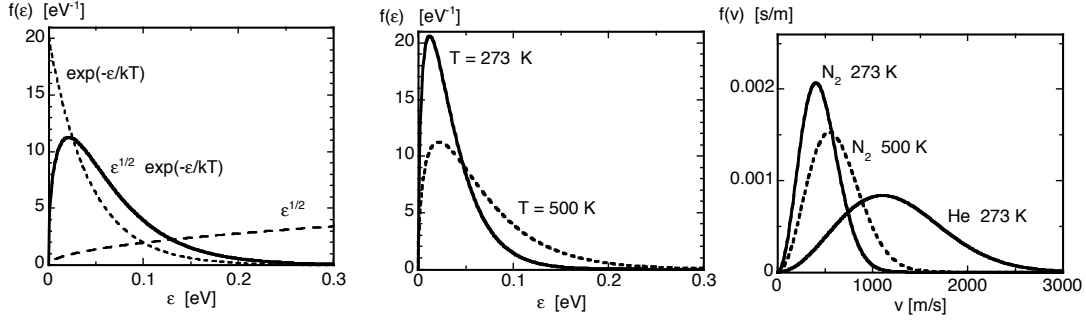


Figura 16.3: Gas ideale diluito. A sinistra: confronto tra i contributi della densità degli stati $\propto \sqrt{\epsilon}$ e del fattore esponenziale $\exp(-\beta\epsilon)$ e loro prodotto. Al centro: distribuzione di MB delle energie per un gas ideale a due diverse temperature. A destra: distribuzione di MB delle velocità per gas diversi a diverse temperature.

Alternativamente alla distribuzione delle energie $f_\epsilon(\epsilon)$, può essere utile considerare la distribuzione delle velocità (33.20).

$$f_v(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}. \quad (16.41)$$

La distribuzione delle velocità dipende dalla massa, e quindi dal tipo di gas (Fig. 16.3, a destra).

16.4.3 Grandezze termodinamiche

Per particelle debolmente interagenti, le (16.32) consentono, noti i livelli ϵ_i di energia di particella singola e le loro degenerazioni g_i , di calcolare la funzione di partizione Z del sistema e quindi le funzioni termodinamiche. Vediamo di seguito alcuni esempi.

Energia interna del sistema

Nota la funzione di partizione Z del sistema, e facendo uso della (15.36) e delle (16.32), si ottiene

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right) = N k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln z \right)_v. \quad (16.42)$$

L'espressione dell'energia interna U in funzione della funzione di partizione molecolare *non* dipende dalla distinguibilità delle particelle ($N!$ non dipende da T).

Alternativamente possiamo scrivere

$$U = \langle E \rangle = \sum_i n_i \epsilon_i, \quad (16.43)$$

dove gli n_i sono determinati dalla distribuzione $n_i = g_i \exp(-\beta\epsilon_i)/z$.

Esempio: Riprendiamo in considerazione il caso di un sistema di $N \simeq 10^{23}$ oscillatori armonici di uguale frequenza. Usando la (16.42) e la (16.33), si può calcolare l'energia totale del sistema

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_v = \sum_s \frac{1}{2} \hbar \omega_s + \sum_s \frac{1}{e^{\hbar \omega_s / k_B T} - 1}. \quad (16.44)$$

La prima sommatoria contiene le energie di punto zero degli oscillatori, la seconda sommatoria contiene i contributi all'energia dipendenti dalla temperatura.

I livelli di energia E_i del sistema hanno valori all'incirca 10^{23} volte maggiori dell'energia dei singoli oscillatori, estremamente più grandi del fattore termico $k_B T \simeq 25$ meV, ma sono caratterizzati anche da valori estremamente grandi di degenerazione g_i .

Entropia del sistema

L'entropia S è legata in modo diverso alla funzione di partizione Z del sistema per particelle distinguibili e per particelle indistinguibili al limite classico:

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z = \begin{cases} U/T + N k_B \ln z & = S_{\text{dist}} \\ U/T + N k_B \ln z - k_B \ln N! & = S_{\text{indist}} \end{cases} \quad (16.45)$$

Pertanto, a parità di livelli di energia di particella singola e quindi di energia interna U , il sistema ha entropia diversa a seconda che le particelle siano distinguibili o indistinguibili (al limite classico):

$$S_{\text{dist}} = S_{\text{indist}} + k_B \ln N!, \quad S_{\text{dist}} > S_{\text{indist}}. \quad (16.46)$$

Allo stesso risultato si arriva se si considera la definizione dell'entropia S per un sistema isolato, $S = k_B \ln \Omega$, e si usano per Ω rispettivamente i valori (16.13) e (16.16):

$$S_{\text{dist}} = k_B \ln \Omega_{MB}, \quad S_{\text{indist}} = k_B \ln \Omega_{cl}. \quad (16.47)$$

Energia media delle particelle

Usando la (16.42), si trova

$$U = \langle E \rangle = N \langle \epsilon \rangle = N k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln z \right)_V. \quad (16.48)$$

L'energia media di particella singola $\langle \epsilon \rangle$ è espressa in funzione di z nello stesso modo in cui l'energia media del sistema macroscopico $\langle E \rangle$ è espressa in funzione di Z .

Nota: Poiché consideriamo distribuzioni di particella singola, i valori di energia ϵ delle varie particelle possono fluttuare notevolmente rispetto al valor medio $\langle \epsilon \rangle$. Come abbiamo già osservato, la distribuzione di Maxwell-Boltzmann non è “stretta” come la distribuzione canonica dei sistemi macroscopici.

Calore e lavoro

Possiamo esprimere calore e lavoro scambiati dal sistema termodinamico in termini dei livelli di energia di particella singola:

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i \Rightarrow \underbrace{\sum \epsilon_i dn_i}_{dQ} + \underbrace{\sum n_i d\epsilon_i}_{dW} \quad (16.49)$$

Particelle distinguibili e indistinguibili

Come abbiamo visto,

$$\begin{array}{ll} \text{per particelle distinguibili} & \ln Z = N \ln z \\ \text{per particelle indistinguibili (limite classico)} & \ln Z = N \ln z - \ln N! \end{array}$$

Le grandezze che dipendono solo dalle derivate di $\ln Z$ sono uguali per particelle distinguibili e indistinguibili al limite classico:

$$\begin{aligned} U &= N k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln z \right)_V \\ p &= N k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln z \right)_T \\ H &= N k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln z \right)_V + N k_B T V \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln z \right)_T \end{aligned}$$

Per le altre grandezze occorre invece distinguere tra particelle distinguibili e indistinguibili:

Partic. distinguibili	Partic. indistinguibili (limite classico)
$S = U/T + Nk_B \ln z$	$S = U/T + Nk_B \ln z - k_B \ln N!$
$F = -Nk_B \ln z$	$F = -Nk_B \ln z + k_B T \ln N!$

16.4.4 Miscele di gas indistinguibili. Il paradosso di Gibbs

Nel § 11.2 ci siamo occupati del mescolamento spontaneo di due gas ideali; abbiamo concluso che il processo è irreversibile e comporta un aumento di entropia equivalente alla somma degli aumenti di entropia delle espansioni libere separate dei due gas. Il calcolo della variazione di entropia è indipendente dalla natura dei due gas.

Se i due gas sono indistinguibili, il calcolo non è però fisicamente accettabile, in quanto non ha senso parlare di mescolamento di gas indistinguibili, non c'è variazione di stato e quindi non si verifica alcun aumento di entropia. Al comportamento apparentemente anomalo dei gas indistinguibili è stato dato il nome di *paradosso di Gibbs*.

La soluzione del paradosso di Gibbs si trova tenendo conto del fatto che gli atomi o le molecole del gas ideale sono particelle *indistinguibili*; di conseguenza, il numero di micro-stati a disposizione di un sistema di N atomi o molecole è inferiore al numero che sarebbe a disposizione se atomi e molecole fossero distinguibili.

Abbiamo visto sopra che l'entropia, per particelle indistinguibili al limite classico, è

$$S = \frac{U}{T} + Nk_B \ln z - k_B \ln N! \quad (16.50)$$

Si dimostra che la funzione di partizione molecolare per un gas mono-atomico è

$$z = \frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \quad (16.51)$$

Sostituendo, nell'espressione dell'entropia, i valori di z e di $U = 3Nk_B T/2$, si ottiene

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \text{termini indep. da } V. \quad (16.52)$$

Per il problema dell'espansione mutua di due gas è interessante solo il termine dipendente dal volume specifico V/N .

Consideriamo il caso semplice di due gas ideali, ad esempio 1 mol del gas A e 1 mol del gas B contenute in volumi uguali V . Pertanto anche $N_A = N_B$.

Se i due gas sono diversi, quindi distinguibili, l'entropia iniziale è

$$S_i = N_A k_B \ln \left(\frac{V}{N_A} \right) + N_B k_B \ln \left(\frac{V}{N_B} \right) \quad (16.53)$$

e l'entropia finale è

$$\begin{aligned} S_f &= N_A k_B \ln \left(\frac{2V}{N_A} \right) + N_B k_B \ln \left(\frac{2V}{N_B} \right) \\ &= S_i + (N_A + N_B) k_B \ln 2 = S_i + 2N_A k_B \ln 2. \end{aligned} \quad (16.54)$$

Se i due gas sono uguali, quindi indistinguibili, $N_A = N_B = N$, l'entropia iniziale è ancora

$$S_i = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \right) = 2Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \right) \quad (16.55)$$

ma l'entropia finale è

$$S_f = (2N)k_B \ln \left(\frac{2V}{2N} \right) = S_i. \quad (16.56)$$

16.5 Statistica di Bose-Einstein

Per la distribuzione di Bose-Einstein (16.18)

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - 1}, \quad \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - 1} \quad (16.57)$$

la valutazione del parametro α è molto più complicata che per la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Esistono però due casi molto importanti in cui il parametro $\alpha = 0$, perchè il numero N di particelle non è costante. Si tratta del caso dei fotoni e dei fononi, cioè dei quanti di energia del campo elettromagnetico e delle vibrazioni dei cristalli.

Sistemi di bosoni con N variabile: fotoni e fononi

Consideriamo ancora i modi normali del campo elettromagnetico e delle vibrazioni atomiche dei cristalli. Si tratta di entità distinguibili, in quanto caratterizzate da differenti frequenze e vettori d'onda, e al § 16.4 le abbiamo brevemente trattate come esempio di applicazione della statistica di Maxwell-Boltzmann, ottenendo l'espressione (16.44) per l'energia totale del sistema.

L'energia può essere immagazzinata nei singoli modi normali solo in modo discontinuo, in entità elementari $\hbar\omega_s$, i quanti di energia. È possibile considerare una cavità elettromagnetica o un cristallo come sede di un gas di quanti, considerati come particelle, e cercare una descrizione termodinamica in termini di statistica di particelle indistinguibili, anziché di statistica dei modi normali (distinguibili). Allo scopo, indichiamo con n_s il numero di quanti di energia immagazzinati nel modo normale s -mo. I quanti di energia del campo elettromagnetico (fotoni) e dei modi normali delle vibrazioni atomiche nei cristalli (fononi) possono essere creati o distrutti: il loro numero N non è quindi costante.

L'energia totale (16.44) può essere riscritta come

$$U = \sum_s \left[\frac{1}{2} + n_s \right] \hbar\omega_s \quad (16.58)$$

dove

$$n_s = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s/k_B T} - 1} \quad (16.59)$$

corrisponde alla distribuzione di Bose-Einstein con $\alpha = 0$ e $g_s = 1$. Pertanto fotoni e fononi vengono considerati bosoni; in effetti, al fotone si attribuisce anche uno spin intero = 1. La condizione di normalizzazione $\sum n_i = N$ non esiste per fotoni e fononi, in quanto i fotoni e i fononi di un sistema possono essere creati o distrutti, attraverso l'assorbimento o l'emissione rispettivamente di radiazione elettromagnetica o di quantità di calore.

In conclusione, le proprietà termodinamiche (funzione di partizione Z , energia totale, etc.) di un insieme di onde elettromagnetiche o di un cristallo possono essere ricondotte, a livello di statistica delle particelle, sia ad un insieme di modi normali (particelle distinguibili in numero fisso che seguono la statistica di MB) sia ad un insieme di quanti di energia (particelle indistinguibili di numero variabile che seguono la statistica di BE).

Si tratta di un peculiare esempio di dualità onda-particella della Fisica quantistica.

16.6 Statistica di Fermi-Dirac

L'applicazione più importante della statistica di Fermi-Dirac è al modello del gas di elettroni che descrive in prima approssimazione le proprietà elettroniche dei metalli. Nel modello, gli elettroni di conduzione di un metallo sono considerati come un gas ideale di particelle libere ed indipendenti, immerse in una distribuzione omogenea di cariche positive costituite dagli ioni. Il modello è piuttosto crudo, ma è in grado di spiegare alcune proprietà dei metalli, in modo particolare il contributo elettronico al calore specifico.

La densità degli stati è calcolata come per un gas ideale di atomi racchiuso in un volume V , tenendo però conto che per ogni valore del momento $\vec{p}$ esistono due possibili orientazioni dello spin

$$g(\epsilon) = 2 \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} V \sqrt{\epsilon} \quad (16.60)$$

Per il gas di elettroni si può dimostrare che il parametro α può essere sostituito $\alpha = -\mu/k_B T$, dove μ è il potenziale chimico. Il potenziale chimico μ dipende debolmente dalla temperatura; il suo valore per $T \rightarrow 0$ viene detto energia di Fermi ed è indicato con il simbolo ϵ_F . L'indice di occupazione per fermioni viene pertanto generalmente scritto sotto la forma

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/k_B T} + 1} \quad (16.61)$$

Parte IV

Sistemi magnetici e basse temperature

Lo studio dei sistemi magnetici è interessante da vari punti di vista.

Esso costituisce un importante esempio di estensione dei concetti della Termodinamica macroscopica sviluppati nella Parte II; le proprietà dei sistemi magnetici richiedono l'introduzione di opportune funzioni termodinamiche e funzioni risposta (Cap. 17).

La statistica dei sistemi paramagnetici (Cap. 18) è un'applicazione relativamente semplice dei concetti introdotti nella Parte III. A differenza dei casi considerati nella Parte III, tuttavia, la trattazione statistica fa qui riferimento a livelli di energia potenziale di un campo esterno al sistema termodinamico, che non contribuiscono all'energia interna del sistema stesso. La connessione tra approccio statistico e approccio macroscopico è perciò più complicata rispetto ai casi considerati nella Parte III.

La smagnetizzazione adiabatica rappresenta una tecnica fondamentale per il raggiungimento di temperature molto basse. Alla criogenia è dedicato il Cap. 19.

Le problematiche relative alle basse temperature portano in modo naturale ad introdurre il Terzo Principio della Termodinamica e le sue interpretazioni (cap. 20).

La Parte IV si conclude con un breve cenno al significato delle temperature kelvin negative (Cap. ??).

Capitolo 17

Termodinamica dei sistemi magnetici

In questo capitolo vengono introdotti alcuni concetti di base per la trattazione termodinamica macroscopica dei sistemi magnetici: variabili termodinamiche magnetiche, equazioni fondamentali, relazioni di Maxwell (§ 17.1) e le funzioni risposta, tra cui riveste particolare importanza la suscettività magnetica (§ 17.2). Vengono infine considerati alcuni processi termodinamici particolarmente importanti, per concludere con il ciclo di Carnot magnetizzante (§ 17.3) e una breve introduzione agli effetti magneto-meccanici (§ 17.4).

17.1 Concetti fondamentali

È conveniente ripartire dalle considerazioni fatte nel Cap. 3 relativamente al lavoro di magnetizzazione, per introdurre le variabili termodinamiche magnetiche.

17.1.1 Lavoro di magnetizzazione

Al § 3.6 abbiamo considerato un campione materiale inserito in un solenoide di lunghezza ℓ e sezione A , costituito da N spire percorse da una corrente elettrica I (Fig. 3.3, a sinistra). Per evitare complicazioni di calcolo, abbiamo supposto il campo magnetizzante confinato all'interno del solenoide, uniforme e di direzione parallela all'asse del solenoide. Abbiamo inoltre considerato trascurabile la resistenza elettrica del circuito.

Abbiamo visto che il lavoro totale di magnetizzazione quando nel solenoide viene instaurata una corrente elettrica, ossia il lavoro fornito dal generatore di corrente, è

$$dW_{\text{mag}}^{\text{tot}} = \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H} + \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M} = V \mathcal{H} d\mathcal{B} \quad (17.1)$$

dove $\mathcal{H}$ è il campo magnetizzante, cioè il campo magnetico esterno creato dalla corrente elettrica, $\mathcal{M}$ è la magnetizzazione del campione materiale per unità di volume e $\mathcal{B}$ è il campo d'induzione magnetica, $\mathcal{B} = \mu_0(\mathcal{H} + \mathcal{M})$.

Nella (17.1) vengono distinti due contributi al lavoro:

- $\mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{H}$ si riferisce allo spazio vuoto
- $\mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M}$ si riferisce al solo campione materiale

È utile richiamare le unità di misura S.I. delle grandezze che compaiono nella (17.1):

- il campo magnetizzante $\mathcal{H}$ e la densità di magnetizzazione $\mathcal{M}$ si misurano entrambi in ampere/metro (A/m)
- l'induzione magnetica $\mathcal{B}$ si misura in tesla (T) o in gauss (G), $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$;
- $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T m/A}$ è la permeabilità magnetica del vuoto.

Nota 1: Campo magnetizzante, induzione magnetica e magnetizzazione sono grandezze vettoriali.

Per semplificare la notazione consideriamo qui un caso unidimensionale, in cui sono diverse da zero solo le componenti lungo una data direzione. Va tenuto presente che nei materiali diamagnetici la magnetizzazione $\mathcal{M}$ ha verso opposto al campo magnetizzante $\mathcal{H}$ e quindi le relative componenti lungo una prefissata direzione hanno segno opposto. Nei materiali paramagnetici, che hanno interesse termodinamico, la magnetizzazione $\mathcal{M}$ ha lo stesso verso del campo magnetizzante $\mathcal{H}$.

Nota 2: Poiché vogliamo mettere in luce le proprietà termodinamiche fondamentali, consideriamo la situazione particolarmente semplice e idealizzata raffigurata in Fig. 3.3. Nella realtà, per garantire una magnetizzazione $\mathcal{M}$ uniforme in un campo magnetizzante uniforme il campione dovrebbe avere forma ellittica anziché cilindrica.

Nella Termodinamica macroscopica si considera in genere come sistema il solo campione materiale, e non si tiene in conto l'apporto energetico dello spazio vuoto.

La variazione di energia interna è pertanto espressa, in termini generali, come

$$dU = dQ + dW_{\text{mec}} + dW_{\text{chim}} + \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M}. \quad (17.2)$$

17.1.2 Coordinate termodinamiche magnetiche

Per descrivere i sistemi magnetici si sono introdotte due nuove variabili termodinamiche:

- a) il campo magnetizzante $\mathcal{H}$ (variabile intensiva);
- b) la magnetizzazione totale del campione materiale $M = \mu_0 V \mathcal{M}$ (variabile estensiva).

Il lavoro magnetico (relativo al solo campione materiale)

$$\boxed{dW_{\text{mag}} = \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M} = \mathcal{H} dM} \quad (17.3)$$

è dunque espresso nella forma consueta $Y dX$, con Y grandezza intensiva e X grandezza estensiva.

Nota: La trattazione assiomatica sviluppata al Cap. 5 per i sistemi isolati si basa sull'esistenza di pareti impermeabili al passaggio di grandezze estensive (U, V, n_i) e sulla ricerca della condizione di equilibrio cui il sistema tende nel caso in cui una di tali pareti (vincolo) venga rimossa. Nel caso dei sistemi magnetici non esistono pareti "impermeabili" alla magnetizzazione e non ha senso parlare di trasferimento di magnetizzazione tra due sotto-sistemi. La magnetizzazione totale M è in tal senso una variabile estensiva anomala. È tuttavia possibile sviluppare ugualmente un formalismo termodinamico all'equilibrio, come vedremo qui di seguito.

17.1.3 Equazioni fondamentali

Lo stato di un sistema magnetico è definito se sono noti i valori delle sue coordinate estensive, e le sue proprietà termodinamiche sono contenute in un'equazione fondamentale:

- a) nella rappresentazione dell'entropia l'equazione fondamentale è

$$S = S(U, V, M, \{n_i\}); \quad (17.4)$$

- b) nella rappresentazione dell'energia l'equazione fondamentale è

$$U = U(S, V, M, \{n_i\}). \quad (17.5)$$

Nel seguito fissiamo l'attenzione sulla *rappresentazione dell'energia*.

Il differenziale dell'energia interna è

$$dU = T dS - p dV + \mathcal{H} dM + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (17.6)$$

con

$$\mathcal{H} = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S,V,n_i}. \quad (17.7)$$

L'equazione di Eulero per l'energia (6.41), introdotta al § 6.4, diviene per un sistema magnetico

$$U = T S - p V + \mathcal{H} M + \sum_i \mu_i n_i. \quad (17.8)$$

La relazione di Gibbs-Duhem (6.44) nella rappresentazione dell'energia diviene a sua volta

$$S dT - V dp + M d\mathcal{H} + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (17.9)$$

17.1.4 Funzioni termodinamiche

Come abbiamo visto nei Capitoli 7 e 8, il formalismo della trasformata di Legendre consente di ottenere funzioni termodinamiche adatte alle diverse possibili scelte delle coordinate termodinamiche indipendenti. Vediamo come si applica tale formalismo al caso dei sistemi magnetici. Per semplicità consideriamo un sistema chiuso ad un solo componente, per cui la (17.6) si riduce a

$$dU = T dS - p dV + \mathcal{H} dM. \quad (17.10)$$

Le trasformate di Legendre dell'energia interna U rispetto alle variabili meccaniche e termiche danno anche per i sistemi magnetici le funzioni termodinamiche già note:

- $H(S, p, M, n)$, entalpia
- $F(T, V, M, n)$, funzione di Helmholtz
- $G(T, p, M, n)$, funzione di Gibbs

Le trasformate di Legendre rispetto alle coordinate magnetiche, oltre a quelle termiche e meccaniche, consentono di introdurre nuove funzioni termodinamiche. Ci limitiamo qui a citarne due particolarmente importanti, l'entalpia magnetica e la funzione di Gibbs magnetica.

Entalpia magnetica

L'entalpia magnetica $H^*(S, p, \mathcal{H}, n)$ è definita come la trasformata di Legendre dell'energia interna rispetto sia alla pressione p che al campo magnetizzante $\mathcal{H}$:

$$H^* = U + pV - \mathcal{H}M, \quad dH^* = T dS + V dp - M d\mathcal{H}. \quad (17.11)$$

Per un sistema mantenuto a pressione p e campo magnetico $\mathcal{H}$ costanti, $dH^* = T dS = dQ$: la variazione di entalpia magnetica corrisponde al calore assorbito. L'entalpia magnetica svolge in questo caso un ruolo analogo a quello che l'entalpia H svolge per i sistemi non magnetici.

Nel prossimo capitolo 18, dedicato alla statistica dei sistemi magnetici, potremo avere ulteriori informazioni sul significato dell'entalpia magnetica (§ 18.4).

Funzione di Gibbs magnetica

La funzione di Gibbs magnetica $G^*(T, p, \mathcal{H}, n)$ è la trasformata di Legendre dell'entalpia magnetica rispetto alla temperatura:

$$G^* = U + pV - \mathcal{H}M - TS, \quad dG^* = -S dT + V dp - M d\mathcal{H}. \quad (17.12)$$

La funzione di Gibbs magnetica G^* è minima all'equilibrio per i sistemi mantenuti a $T, p, \mathcal{H}$ costanti.

17.1.5 Relazioni di Maxwell

Alle relazioni di Maxwell già introdotte al § 7.3 se ne aggiungono altre. A partire dai differenziali dU, dH^*, dF, dG^* , che riportiamo qui per un sistema chiuso ad un componente ($dn = 0$),

$$dU = T dS - p dV + \mathcal{H} dM \quad (17.13)$$

$$dH^* = T dS + V dp - M d\mathcal{H} \quad (17.14)$$

$$dF = -S dT - p dV + \mathcal{H} dM \quad (17.15)$$

$$dG^* = -S dT + V dp - M d\mathcal{H} \quad (17.16)$$

si ottengono le nuove relazioni che coinvolgono le coordinate magnetiche:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_{SV} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_{VM} \quad (17.17)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Sp} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{p\mathcal{H}} \quad (17.18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{TV} = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{VM} \quad (17.19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Tp} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p\mathcal{H}} \quad (17.20)$$

17.2 Funzioni risposta

Per un sistema magnetico, alle funzioni risposta già considerate al Capitolo 9 (capacità termiche, compressibilità, coefficiente di espansione termica), se ne aggiungono altre, le suscettività magnetiche isoterma ed adiabatica, che svolgono un ruolo importante per caratterizzare le proprietà magnetiche dei materiali.

È importante riconsiderare anche le capacità termiche, che differiscono a seconda che lo scambio di calore avvenga a magnetizzazione costante oppure a campo magnetizzante costante.

17.2.1 Suscettività magnetica

Al Capitolo 9 abbiamo introdotto la compressibilità isoterma χ_T e la compressibilità adiabatica χ_S , entrambe definite dal rapporto tra variazione di volume e variazione di pressione, rispettivamente a temperatura e ad entropia costanti (eq. 9.14).

Se nelle (9.14) si sostituiscono la pressione p con il campo magnetizzante $\mathcal{H}$ e il volume V con la magnetizzazione M , si ottengono le suscettività magnetiche, rispettivamente isoterma

$$\chi_T^* = \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Tp} = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Tp} \quad (17.21)$$

ed adiabatica

$$\chi_S^* = \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Sp} = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Sp} \quad (17.22)$$

In entrambi i casi, le derivate di $\mathcal{M}$ rispetto ad $\mathcal{H}$ sono considerate a pressione p costante.

Le suscettività magnetiche sono grandezze a-dimensionali; infatti la densità di magnetizzazione $\mathcal{M}$ e il campo $\mathcal{H}$ hanno le stesse dimensioni.

Nelle (17.21) e (17.22) le suscettività magnetiche χ^* sono indicate con un asterisco per distinguerle dalle compressibilità meccaniche. Nel seguito, quando tratteremo solo proprietà magnetiche e non ci sarà possibilità di confusione, ometteremo l'asterisco.

La suscettività magnetica può venire misurata inserendo il sistema in un campo magnetizzante non uniforme e misurando la forza subita (Fig. 17.1).

Possiamo distinguere tre tipi fondamentali di comportamento:

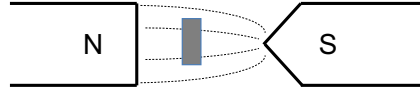


Figura 17.1: Dispositivo schematico per misurare la suscettività magnetica. I due poli N e S di un magnete sono sagomati in modo che il campo $\mathcal{H}$ sia più intenso in prossimità del polo S che del polo N (le linee di campo, qui tratteggiate, sono più fitte). Il rettangolo scuro rappresenta il sistema di cui si vuole misurare la suscettività.

- Un sistema puramente *diamagnetico* è debolmente attratto verso la regione a campo più debole; la magnetizzazione è creata dal campo esterno e scompare in assenza del campo.
- Un sistema *paramagnetico* è debolmente attratto verso la regione a campo più forte; la magnetizzazione è creata dal campo esterno e scompare in assenza del campo.
- Un sistema *ferromagnetico* è fortemente attratto verso la regione a campo più forte; la magnetizzazione permane anche in assenza del campo esterno.

In questa Parte IV ci occuperemo solo dei sistemi diamagnetici e paramagnetici. Accenneremo ai sistemi ferromagnetici nel § 22.5, nella Parte V dedicata alle transizioni di fase.

Sostanze diamagnetiche

Nelle sostanze diamagnetiche la magnetizzazione $\mathcal{M}$ ha verso opposto al campo magnetizzante $\mathcal{H}$. La suscettività diamagnetica ha le seguenti proprietà (Fig. 17.2):

- è negativa, $\chi_T^{\text{dia}} < 0$, per cui le sostanze diamagnetiche indeboliscono il campo esterno applicato,
- non dipende (salvo eccezioni) né dalla temperatura né dal campo magnetizzante,
- ha valori assoluti relativamente piccoli, $|\chi_T^{\text{dia}}| \simeq 10^{-9} \div 10^{-5}$.

Esempi di sostanze diamagnetiche sono: C, Hg, Sg, Cu, Zn, l'ammoniaca NH_3 , l'idrogeno molecolare H_2 , i gas nobili, l'acqua.

Dal punto di vista microscopico, il diamagnetismo può essere attribuito, in termini semiclassici, alla variazione di momento angolare totale $\vec{J}$ degli atomi indotta dal campo di induzione $\vec{B}$ sulle orbite elettroniche: $\Delta\vec{J} \propto \vec{B}$. Al momento angolare $\vec{J}$ corrisponde un momento magnetico $\vec{\mu} = -g(e/2m)\vec{J}$; pertanto $\Delta\vec{\mu} \propto -\vec{B}$. Per una distribuzione elettronica sferica si dimostra che $\Delta\vec{\mu} \propto -\langle r^2 \rangle \vec{B}$ (suscettività diamagnetica di Langevin).

Il diamagnetismo è presente in tutte le sostanze, ma può essere eclissato da altri fenomeni più rilevanti, ad esempio il paramagnetismo.

Nota: Un caso rilevante di diamagnetismo si ha nei metalli superconduttori. Se un superconduttore è immerso in un campo magnetizzante $\mathcal{H}$ non troppo intenso, l'induzione magnetica $\mathcal{B}$ all'interno del campione è nulla (effetto Meissner-Ochsenfeld): l'effetto del campo esterno viene controbilanciato da correnti elettriche indotte sulla superficie del campione. Si dice che il superconduttore è un diamagnete perfetto. Un campo sufficientemente intenso distrugge invece la superconduttività.

Sostanze paramagnetiche

Nelle sostanze paramagnetiche la magnetizzazione $\mathcal{M}$ ha lo stesso verso del campo magnetizzante $\mathcal{H}$. La suscettività paramagnetica ha le seguenti proprietà (Fig. 17.2):

- è positiva, $\chi_T^{\text{para}} > 0$, per cui i paramagneti rafforzano il campo esterno applicato,
- non dipende dal campo magnetizzante,
- dipende fortemente dalla temperatura:

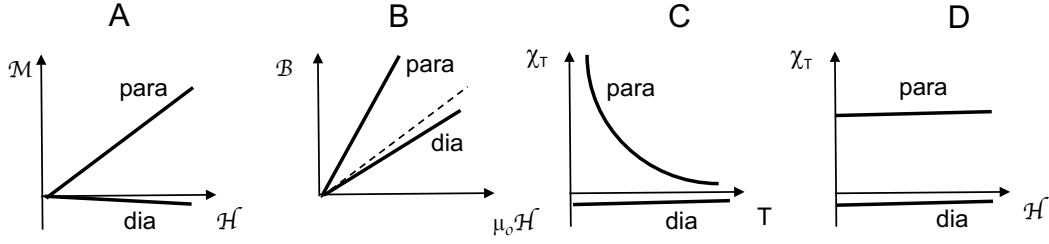


Figura 17.2: Confronto schematico (non in scala) tra proprietà delle sostanze diamagnetiche e paramagnetiche. A) Magnetizzazione in funzione del campo esterno. B) Induzione magnetica in funzione del campo esterno; la linea tratteggiata corrisponde ad una sostanza non magnetica. C) Dipendenza della suscettività dalla temperatura. D) Dipendenza della suscettività dal campo esterno.

- a temperature non troppo basse, per alcuni paramagneti, detti *paramagneti ideali*, vale la *legge di Curie*:

$$\chi_T^{\text{para}} = \frac{A}{T}, \quad (A = \text{costante}); \quad (17.23)$$

- per gli altri paramagneti si applica la più generale *legge di Curie-Weiss*:

$$\chi_T^{\text{para}} = \frac{C}{T + \tau}, \quad (C, \tau \text{ costanti}); \quad (17.24)$$

- ha valori assoluti generalmente maggiori della suscettività diamagnetica, $\chi_T^{\text{para}} \simeq 10^{-5} \div 10^{-3}$

Esempi di sostanze paramagnetiche sono: ossigeno molecolare O_2 , Pt, terre rare, metalli alcalini. Per campi magnetici $\mathcal{H}$ molto elevati (e basse temperature) si può avere il fenomeno di saturazione, per cui la magnetizzazione cessa di crescere al crescere del campo magnetizzante.

Dal punto di vista microscopico, il paramagnetismo dipende dalla presenza di momenti magnetici permanenti, che possono venire parzialmente orientati dal campo esterno $\mathcal{H}$.

Nota 1: Se il paramagnetismo è dovuto agli elettroni di conduzione nei metalli (paramagnetismo di Pauli) la suscettività χ_T^{para} dipende debolmente dalla temperatura.

Nota 2: Il parallelismo tra le funzioni risposta compressibilità e suscettività è incompleto. Come abbiamo visto al Cap. 9, la compressibilità χ , sia isoterma che adiabatica, è sempre positiva, come conseguenza della stabilità dell'equilibrio termodinamico. La suscettività magnetica χ^* può invece essere sia positiva che negativa, e non è collegabile alla stabilità dell'equilibrio termodinamico; come abbiamo osservato in una nota precedente, infatti, non si possono immaginare processi di trasferimento spontaneo di magnetizzazione in sistemi isolati a seguito della rimozione di un vincolo.

17.2.2 Dipendenza della magnetizzazione dalla temperatura

Nel Capitolo 9 dedicato alle funzioni risposta, al § 9.3 abbiamo introdotto il coefficiente di espansione termica β , definito dal rapporto tra variazione di volume e variazione di temperatura a pressione costante (eq. 9.19).

Sostituendo formalmente nella (9.19) il volume V con la magnetizzazione M , si ottiene una nuova funzione risposta β^* che descrive la dipendenza della magnetizzazione dalla temperatura:

$$\beta^* = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} = \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}}. \quad (17.25)$$

Da quanto abbiamo visto precedentemente, si ha che

- $\beta^* = 0$ per le sostanze diamagnetiche,
- $\beta^* < 0$ per le sostanze paramagnetiche.

17.2.3 Capacità termica

Nel Capitolo 9 al § 9.1 abbiamo considerato le capacità termiche, distinguendo tra capacità termiche a volume e a pressione costante, rispettivamente C_v e C_p . Nello studio dei sistemi magnetici sono generalmente importanti i processi a pressione costante. È però necessario distinguere i casi in cui il calore viene scambiato a campo magnetizzante $\mathcal{H}$ costante oppure a magnetizzazione M costante.

Capacità termica a campo $\mathcal{H}$ costante

La capacità termica a pressione costante e campo $\mathcal{H}$ costante è definita come

$$C_{p\mathcal{H}} = \frac{(dQ)_{p\mathcal{H}}}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}}. \quad (17.26)$$

Vogliamo studiare qual è l'influenza del campo magnetizzante sulla capacità termica, ovvero qual è la differenza tra la capacità termica $C_{p\mathcal{H}}$ (17.26) a campo non nullo e la capacità termica C_p a campo nullo. Allo scopo, calcoliamo la derivata di $C_{p\mathcal{H}}$ rispetto al campo $\mathcal{H}$ a temperatura T e pressione p costanti e sfruttiamo la proprietà di inversione della derivata seconda mista:

$$\left(\frac{\partial C_{p\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} \right)_{Tp} = T \left[\frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} \right]_{Tp} = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_{Tp} \right]_{p\mathcal{H}} \quad (17.27)$$

Possiamo ora trasformare l'ultimo membro della (17.27) facendo uso della relazione di Maxwell (17.20) e ottenendo:

$$\left(\frac{\partial C_{p\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} \right)_{Tp} = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} \right]_{p\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial^2 M}{\partial T^2} \right)_{p\mathcal{H}}. \quad (17.28)$$

Come abbiamo osservato in precedenza, la suscettività magnetica χ_T^* è indipendente dal campo $\mathcal{H}$; possiamo pertanto sostituire $M = \mu_0 V \chi_T^* \mathcal{H}$, dove solo χ_T^* può dipendere dalla temperatura, per cui

$$\left(\frac{\partial C_{p\mathcal{H}}}{\partial \mathcal{H}} \right)_{Tp} = \mu_0 V T \mathcal{H} \left(\frac{\partial^2 \chi_T^*}{\partial T^2} \right)_{p\mathcal{H}}. \quad (17.29)$$

La (17.29) consente di esprimere la relazione tra la capacità termica $C_{p\mathcal{H}}$ ad $\mathcal{H}$ non nullo e la capacità termica C_p ad $\mathcal{H}$ nullo:

$$C_{p\mathcal{H}} = C_p(\mathcal{H}=0) + \mu_0 V T \int_0^{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial^2 \chi_T^*}{\partial T^2} \right)_{p\mathcal{H}} \mathcal{H}' d\mathcal{H}'. \quad (17.30)$$

Esempio 1: Nei *diamagneti* la suscettività è indipendente dalla temperatura. Dalla (17.30) si ricava quindi che $C_{p\mathcal{H}} = C_p$, ossia che la capacità termica non varia al variare del campo magnetizzante.

Esempio 2: Nei *paramagneti ideali* la suscettività è inversamente proporzionale alla temperatura, $\chi_T^* = A/T$ (legge di Curie), per cui

$$\left(\frac{\partial^2 \chi_T^*}{\partial T^2} \right) = \frac{2A}{T^3} \quad (17.31)$$

e la (17.30) diviene

$$C_{p\mathcal{H}} = C_p + \mu_0 V \chi_T \frac{\mathcal{H}^2}{T} = C_p + \frac{M\mathcal{H}}{T}. \quad (17.32)$$

In presenza di un campo magnetizzante $\mathcal{H}$, il paramagnete richiede più calore che a campo nullo per una data variazione di temperatura. Come vedremo nel Cap. 18, quando la temperatura di un paramagnete cresce a campo esterno costante, la magnetizzazione M viene ridotta; il calore in più che deve essere fornito al sistema in presenza del campo $\mathcal{H}$ serve per vincere le forze che tendono ad orientare i magneti elementari che generano la magnetizzazione totale M .

Capacità termica a magnetizzazione M costante

La capacità termica a magnetizzazione costante è definita come

$$C_{pM} = \frac{(dQ)_{pM}}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{pM}. \quad (17.33)$$

Si noti che per mantenere costante la magnetizzazione M al variare della temperatura T in un paramagnete è necessario variare anche il campo magnetizzante $\mathcal{H}$.

17.2.4 Relazione tra le funzioni risposta

Al § 9.4 abbiamo dimostrato che la differenza tra le capacità termiche a pressione e volume costanti può essere espressa in funzione del coefficiente di espansione termica e della compressibilità isoterma:

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{\chi_T}. \quad (17.34)$$

Una relazione simile può essere trovata per la differenza tra la capacità termica a campo magnetizzante costante (17.26) e la capacità termica a magnetizzazione costante (17.33):

$$C_{p\mathcal{H}} - C_{pM} = \mu_0 \frac{TV(\beta^*)^2}{\chi_T^*}, \quad (17.35)$$

dove β^* è definita dalla (17.25) e χ_T^* è definita dalla (17.21).

Dimostrazione

La dimostrazione della (17.35) è simile alla dimostrazione della (9.26). In questo caso si parte dalle due funzioni

$$S(T, p, \mathcal{H}), \quad S(T, p, M). \quad (17.36)$$

Differenziando le (17.36) si ottengono le due espressioni

$$T dS = C_{p\mathcal{H}} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_{Tp} d\mathcal{H}, \quad (17.37)$$

$$T dS = C_{pM} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{Tp} dM. \quad (17.38)$$

Sottraendo la (17.38) dalla (17.37) e facendo uso delle relazioni di Maxwell (17.19) e (17.20) si ottiene

$$(C_{p\mathcal{H}} - C_{pM}) dT = -T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} d\mathcal{H} - T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{pM} dM. \quad (17.39)$$

Ricaviamo ora il differenziale dT dalla (17.39), e lo uguagliamo al differenziale della funzione $T(\mathcal{H}, M)$. Poiché $\mathcal{H}$ e M sono variabili indipendenti, devono essere uguali sia i coefficienti di $d\mathcal{H}$ che i coefficienti di dM .

Fissiamo l'attenzione sui coefficienti di dM ; uguagliandoli e sfruttando successivamente le identità (7.49) e (7.51) si ottiene

$$C_{p\mathcal{H}} - C_{pM} = -T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{pM} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}}^2 \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M} \right)_T \quad (17.40)$$

da cui la (17.34).

Esempi

Vediamo alcuni esempi di applicazione della (17.35).

Esempio 1: Nelle sostanze diamagnetiche $\beta^* = 0$ perché la suscettività è indipendente dalla temperatura. Pertanto $C_{p\mathcal{H}} = C_{pM}$. Peraltro, più sopra abbiamo anche dimostrato che $C_{p\mathcal{H}} = C_p$, indipendente dal campo magnetizzante.

Esempio 2: Per una sostanza paramagnetica $\chi_T^* > 0$ e $(\beta^*)^2 > 0$. Pertanto $C_{p\mathcal{H}} > C_{pM}$.

Esempio 3: In un *paramagnete ideale* vale la legge di Curie $\chi_T^* = A/T$, e χ_T^* è indipendente dal campo $\mathcal{H}$, per cui $M = \mu_0 V A \mathcal{H}/T$. Pertanto

$$\beta^* = \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} = \left[\frac{\partial}{\partial T} (\chi_T^* \mathcal{H}) \right]_{p\mathcal{H}} = \mathcal{H} \left(\frac{\partial \chi_T^*}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} = -\mathcal{H} \frac{A}{T^2}. \quad (17.41)$$

Di conseguenza

$$C_{p\mathcal{H}} - C_{pM} = \mu_0 V \chi_T^* \frac{\mathcal{H}}{T} = \frac{M\mathcal{H}}{T}. \quad (17.42)$$

Confrontando la (17.42) con la (17.32) si vede che per un paramagnete ideale $C_{pM} = C_p$, indipendente da $\mathcal{H}$ e da M .

Si noti infine la somiglianza formale della (17.42) con il caso dei gas ideali, per i quali

$$C_p - C_v = \frac{pV}{T}. \quad (17.43)$$

17.3 Processi termodinamici nei sistemi magnetici

Vari tipi di processi termodinamici possono avvenire nei sistemi magnetici. Ci limitiamo qui a considerarne tre:

1. la magnetizzazione isoterma reversibile a volume costante,
2. la magnetizzazione (o smagnetizzazione) isoterma reversibile a pressione costante,
3. la magnetizzazione (o smagnetizzazione) adiabatica reversibile a pressione costante.

Il primo processo, a volume costante, ha interesse prevalentemente teorico.

Gli altri due processi a pressione costante sono più importanti dal punto di vista pratico e servono a realizzare il ciclo di Carnot magnetico.

In questo § 17.3 indicheremo la suscettività magnetica con χ senza asterisco.

17.3.1 Magnetizzazione isoterma reversibile a volume costante

Ci proponiamo di determinare come cambia l'energia interna U in un processo di magnetizzazione isoterma a volume costante. Partendo dal differenziale (17.10) dell'energia interna

$$dU = T dS - p dV + \mathcal{H} dM, \quad (17.44)$$

imponendo $dV = 0$ e facendo uso della relazione di Maxwell (17.19) si trova

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{TV} = T \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{TV} + \mathcal{H} = -T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{VM} + \mathcal{H}. \quad (17.45)$$

Tenendo conto che $M = \mu_0 V \chi \mathcal{H}$, si può sostituire $\mathcal{H} = M/\mu_0 V \chi$ ed ottenere:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{TV} &= -\frac{T}{\mu_0 V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{M}{\chi} \right) \right]_{VM} + \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{M}{\chi} \right) \\ &= \frac{1}{\mu_0 V} \frac{M}{\chi} \left[\frac{T}{\chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{VM} + 1 \right]. \end{aligned} \quad (17.46)$$

Nell'ultimo passaggio si è tenuto conto che $(\partial M/\partial T)_{MV} = 0$.

Sostanze diamagnetiche

Nelle sostanze diamagnetiche la suscettività χ è indipendente dalla temperatura. Il primo termine nella (17.46) (termine entropico) è nullo: la magnetizzazione isoterma non comporta scambio di calore. Le sostanze diamagnetiche rivestono quindi scarso interesse termodinamico.

A partire da

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{TV} = \frac{1}{\mu_0 V} \frac{M}{\chi} = \mathcal{H} \quad (17.47)$$

possiamo comunque calcolare la variazione di energia interna per una magnetizzazione finita:

$$U(M, T, V) - U(M = 0, T, V) = \int_0^M \mathcal{H} dM = \frac{M^2}{2\chi} = \frac{M\mathcal{H}}{2} = \frac{\chi\mathcal{H}^2}{2} = W < 0. \quad (17.48)$$

La variazione di energia interna è negativa, il sistema fa lavoro sull'ambiente.

Nota: Si ricordi che per una sostanza diamagnetica M e $\mathcal{H}$ hanno segni opposti.

Sostanze paramagnetiche

Nelle sostanze paramagnetiche la suscettività magnetica χ è positiva e diminuisce al crescere della temperatura. Il termine entropico nella (17.46) è sempre negativo; durante la magnetizzazione isoterma il sistema paramagnetico assorbe lavoro e cede calore. Il segno di dU rimane indeterminato.

Paramagneti ideali

Maggiori informazioni possiamo ottenere per le sostanze paramagnetiche ideali, per le quali la suscettività ha la semplice dipendenza dalla temperatura $\chi = A/T$; per queste sostanze

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{VM} = -\frac{A}{T^2} = -\frac{\chi}{T}, \quad (17.49)$$

che inserito nella (17.46) dà

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{TV} = 0. \quad (17.50)$$

I termini entropico e magnetico si compensano, per cui $dU = 0$. Il sistema assorbe lavoro e cede calore senza variare l'energia interna (si noti l'analogia con il comportamento dei gas ideali soggetti a compressione isoterma).

17.3.2 Magnetizzazione isoterma reversibile a pressione costante

Consideriamo ora un sistema mantenuto a pressione e temperatura costanti e immaginiamo di aumentarne la magnetizzazione mediante incremento del campo magnetizzante $\mathcal{H}$ esterno. Ovviamente la magnetizzazione implica lavoro $\mathcal{H} dM$ sul sistema. Ci interessa sapere se la magnetizzazione isoterma comporta un assorbimento o una cessione di calore da parte del sistema.

Allo scopo, poiché per ipotesi stiamo considerando una trasformazione reversibile per cui $dQ = T dS$, possiamo considerare la dipendenza dell'entropia dal campo magnetizzante:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Tp} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p\mathcal{H}} = \mu_0 V \mathcal{H} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{p\mathcal{H}}. \quad (17.51)$$

Nella (17.51) si è fatto uso della relazione di Maxwell (17.20) e della relazione tra magnetizzazione e campo magnetizzante $M = \mu_0 V \chi \mathcal{H}$. La (17.51) mostra che la dipendenza dell'entropia dal campo magnetizzante è legata alla dipendenza della suscettività magnetica dalla temperatura.

Sostanze diamagnetiche

Nelle sostanze diamagnetiche la suscettività è indipendente dalla temperatura. La magnetizzazione isoterma reversibile non provoca variazione di entropia e quindi avviene senza scambio di calore. Si riconferma che le sostanze diamagnetiche non hanno rilevanza dal punto di vista termodinamico.

Sostanze paramagnetiche

Nelle sostanze paramagnetiche la suscettività magnetica è positiva e diminuisce al crescere della temperatura (Fig. 17.2):

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{p\mathcal{H}} < 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Tp} < 0. \quad (17.52)$$

La magnetizzazione isoterma reversibile provoca riduzione di entropia e quindi cessione di calore dal sistema all'ambiente.

Viceversa, la smagnetizzazione isoterma reversibile provoca aumento di entropia e quindi assorbimento di calore da parte del sistema.

Per un *paramagnete ideale*, per il quale $\chi = A/T$, la (17.51) diviene

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Tp} = -\mu_0 AV \frac{\mathcal{H}}{T^2}, \quad (17.53)$$

e la variazione finita di entropia per una variazione di campo magnetizzante da $\mathcal{H}_1$ a $\mathcal{H}_2$ è

$$\Delta S = -\mu_0 AV \frac{1}{T^2} \int_{\mathcal{H}_1}^{\mathcal{H}_2} \mathcal{H}' d\mathcal{H}' = -\mu_0 AV \frac{1}{2T^2} (\mathcal{H}_2^2 - \mathcal{H}_1^2). \quad (17.54)$$

La variazione di entropia è inversamente proporzionale al quadrato della temperatura, quindi il calore scambiato $Q = T \Delta S$ è inversamente proporzionale alla temperatura.

17.3.3 Magnetizzazione adiabatica reversibile a pressione costante

In una trasformazione adiabatica reversibile non c'è scambio di calore e $\Delta S = 0$. Siamo interessati a determinare come varia la temperatura al variare della magnetizzazione (a pressione costante). Allo scopo, partiamo dall'espressione del differenziale dell'entropia in funzione di temperatura e campo magnetizzante

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Tp} d\mathcal{H} + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p\mathcal{H}} dT. \quad (17.55)$$

Imponendo la condizione $dS = 0$, dalla (17.55) si ricava

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Sp} = \frac{(\partial S/\partial \mathcal{H})_{Tp}}{(\partial S/\partial T)_{p\mathcal{H}}} = -\frac{T}{C_{p\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p\mathcal{H}}, \quad (17.56)$$

dove si è fatto uso della relazione di Maxwell (17.20) e della definizione di capacità termica a campo costante (17.26).

Usando la relazione tra magnetizzazione e campo magnetizzante $M = \mu_0 V \chi \mathcal{H}$, la (17.56) diviene infine

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Sp} = -\mu_0 V \mathcal{H} \frac{T}{C_{p\mathcal{H}}} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{p\mathcal{H}}. \quad (17.57)$$

Sostanze diamagnetiche

Nelle sostanze diamagnetiche la suscettività è indipendente dalla temperatura. La magnetizzazione adiabatica reversibile non provoca variazione di temperatura.

Sostanze paramagnetiche

Nelle sostanze paramagnetiche la suscettività magnetica diminuisce al crescere della temperatura; la sua derivata è pertanto negativa.

La magnetizzazione adiabatica reversibile provoca un aumento di temperatura.

Viceversa, la smagnetizzazione adiabatica reversibile provoca una riduzione di temperatura.

La variazione di temperatura per effetto del campo magnetizzante, senza scambio di calore, va sotto il nome di *effetto magnetocalorico*.

Per un *paramagnete ideale*, per il quale $\chi = A/T$, la (17.57) diviene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Sp} = \mu_0 V \frac{A\mathcal{H}}{T C_{p\mathcal{H}}} . \quad (17.58)$$

La variazione di temperatura è inversamente proporzionale alla temperatura. L'effetto magnetocalorico è più efficiente alle basse temperature.

17.3.4 Ciclo di Carnot magnetico

Un ciclo di Carnot (§ 4.3) è costituito da due trasformazioni isoterme reversibili e due trasformazioni adiabatiche reversibili. Nel caso delle sostanze paramagnetiche il ciclo di Carnot è realizzato a pressione costante variando opportunamente il campo magnetizzante $\mathcal{H}$ e di conseguenza la magnetizzazione M del sistema.

Un ciclo di Carnot può funzionare come motore o come frigorifero. Nel caso delle sostanze paramagnetiche è più interessante il ciclo di Carnot frigorifero, che trova applicazioni pratiche in criogenia, come vedremo nel Capitolo 19.

Consideriamo qui un ciclo di Carnot frigorifero che opera tra due serbatoi a temperatura rispettivamente T_c , più alta, e T_f , più bassa (Fig. 17.3, a sinistra).

Il ciclo di Carnot magnetico frigorifero è composto in sequenza dalle quattro trasformazioni (Fig. 17.3, a destra):

- La sostanza paramagnetica è a contatto con il serbatoio caldo a T_c : la sostanza viene magnetizzata ($\Delta\mathcal{H} > 0$) in modo isoterma e cede calore al serbatoio.
- La sostanza paramagnetica viene isolata termicamente e smagnetizzata ($\Delta\mathcal{H} < 0$) in modo adiabatico, cosicché la sua temperatura diminuisce fino al valore T_f .
- La sostanza paramagnetica viene messa a contatto con il serbatoio freddo a T_f e ulteriormente smagnetizzata ($\Delta\mathcal{H} < 0$), ora in modo isoterma cosicché assorbe calore dal serbatoio.
- La sostanza paramagnetica viene nuovamente isolata termicamente e rimagnetizzata ($\Delta\mathcal{H} > 0$) in modo adiabatico, cosicché la sua temperatura aumenta fino al valore T_c .

Il ciclo frigorifero quindi trasferisce calore dal serbatoio freddo al serbatoio caldo assorbendo lavoro fornito dal generatore del campo magnetizzante.

Nelle applicazioni pratiche del ciclo di Carnot magnetico alle tecniche criogeniche, che affronteremo nel Capitolo 19, il serbatoio freddo della Fig. 17.3 è sostituito da un sistema finito, che ad ogni ciclo riduce progressivamente la sua temperatura.

17.4 Effetti magneto-meccanici

Oltre agli effetti termici dei campi magnetici (effetti *magnetotermici*, di cui abbiamo visto alcuni esempi significativi al § 17.3), si possono verificare accoppiamenti interessanti tra proprietà magnetiche e proprietà meccaniche. Ne accenniamo qui brevemente.

Effetto magnetostrittivo

In condizioni isoterme (o adiabatiche) a pressione p costante, un aumento di campo magnetizzante $\mathcal{H}$ può causare una variazione (positiva o negativa) di volume V .

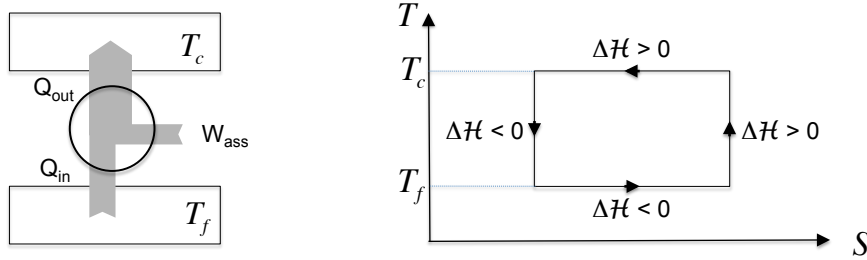


Figura 17.3: Ciclo frigorifero di Carnot per una sostanza paramagnetica. A sinistra, schema di funzionamento: durante un ciclo la sostanza paramagnetica (rappresentata dalla circonferenza) trasferisce calore dal serbatoio alla temperatura più bassa T_f al serbatoio alla temperatura più alta T_c . A destra, diagramma ST : il ciclo frigorifero è percorso in verso anti-orario; per ogni trasformazione è indicato il segno della variazione del campo magnetizzante (e della magnetizzazione).

L'effetto è descritto dalle derivate

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S,p}, \quad (17.59)$$

collegate dalla relazione

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mathcal{H},p} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S,p} \quad (17.60)$$

Effetto magnetoelastico

In condizioni isoterme (o adiabatiche) a campo $\mathcal{H}$ costante, un aumento di pressione p può causare una variazione (positiva o negativa) di magnetizzazione M .

L'effetto è descritto dalle derivate

$$\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{H}}, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{S,\mathcal{H}}, \quad (17.61)$$

collegate dalla relazione

$$\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{S,\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{H}} + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\mathcal{H}} \quad (17.62)$$

Relazione tra i due effetti

I due effetti, magnetostrittivo e magnetoelastico, non sono tra di loro indipendenti. La relazione che li collega è basata su proprietà generali termodinamiche, più precisamente dalle relazioni di Maxwell che si ottengono accoppiando termini meccanici e magnetici.

Consideriamo i differenziali dell'entalpia magnetica H^* e della funzione di Gibbs magnetica G^* :

$$dH^* = T dS + V dp - M d\mathcal{H}, \quad (17.63)$$

$$dG^* = -S dT + V dp - M d\mathcal{H}. \quad (17.64)$$

Le due relazioni di Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{S,\mathcal{H}}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,\mathcal{H}} \quad (17.65)$$

collegano tra di loro i due effetti, in condizioni rispettivamente adiabatica ed isoterma.

Se il volume V cresce al crescere del campo $\mathcal{H}$, la magnetizzazione M diminuisce al crescere della pressione p .

Capitolo 18

Statistica dei sistemi paramagnetici

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, rivestono interesse termodinamico i sistemi in cui esistono momenti di dipolo magnetico a livello atomico. I più semplici di tali sistemi sono le sostanze paramagnetiche, in cui la magnetizzazione si manifesta in presenza di un campo magnetico esterno e scompare quando il campo magnetico esterno si annulla.

In questo capitolo vogliamo studiare gli aspetti statistici dei sistemi paramagnetici. Allo scopo, iniziamo con un richiamo alle origini del magnetismo degli atomi e alla sua quantizzazione (§ 18.1). Un atomo immerso in un campo magnetico acquista un'energia potenziale magnetica (§ 18.2), che risulta quantizzata. I livelli dell'energia potenziale magnetica sono il punto di partenza per la descrizione statistica.

Iniziamo la trattazione statistica considerando un sistema particolarmente semplice, con due soli livelli di energia potenziale magnetica (§ 18.3). Limitando le complicazioni matematiche ci si può così concentrare sugli aspetti fondamentali, in particolare per quanto riguarda la connessione con la termodinamica macroscopica, che per certi aspetti è differente da quella dei sistemi semplici considerati nel Cap. 15.

Nel § 18.4 i risultati ottenuti per un sistema a due livelli vengono estesi, seppure in modo meno quantitativo, a sistemi magnetici con numero qualsiasi, comunque finito, di livelli energetici. Il § 18.4 si conclude con la descrizione di alcuni processi termodinamici rilevanti per le applicazioni dei sistemi magnetici nel campo della criogenia, che verranno considerate nel successivo Cap. 19.

18.1 Richiami di magnetismo atomico

Al momento angolare delle particelle elementari è collegato un momento di dipolo magnetico.

Il rapporto tra il momento angolare e il momento di dipolo magnetico è diverso per il momento angolare orbitale e per il momento angolare di spin, ed in entrambi i casi è diverso per le diverse particelle che formano l'atomo (elettroni, protoni e neutroni).

Consideriamo prima il momento magnetico degli elettroni e poi quello dei nucleoni (protoni e neutroni).

18.1.1 Momento magnetico degli elettroni

Momento magnetico orbitale

Per un sistema di elettroni il cui spin totale è nullo, $\vec{S} = 0$, il momento di dipolo magnetico $\vec{\mu}$ dipende dal momento angolare orbitale $\vec{L}$ secondo le relazioni

$$\vec{\mu}_\ell = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{\vec{L}}{\hbar} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}, \quad \mu_z = -\mu_B m_\ell, \quad (18.1)$$

dove e è il valore (positivo) della carica elementare, m_e è la massa dell'elettrone e $\hbar = h/2\pi$ è la costante di Planck ridotta.

La prima parte della (18.1) si riferisce ai vettori $\vec{\mu}_\ell$ e $\vec{L}$, la seconda alle loro componenti lungo una prefissata direzione z . Il momento di dipolo magnetico ha verso opposto al momento angolare.

La grandezza μ_B che compare nella (18.1) è detta *magnetone di Bohr*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV/T} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (18.2)$$

ed ha le stesse dimensioni del momento di dipolo magnetico, in quanto $L/\hbar$ è adimensionale.

Nota 1: La (18.1) può essere giustificata anche da un punto di vista classico, supponendo che l'elettrone percorra un'orbita circolare di raggio r con velocità angolare ω , cui corrispondono un momento angolare $L = m_e \omega r^2$, una corrente elettrica $I = e(\omega/2\pi)$ e un momento magnetico $e\omega r^2/2$.

Nota 2: Il motivo per cui l'unità di misura del dipolo magnetico e del magnetone di Bohr viene espressa come rapporto tra un'energia e un'induzione magnetica, eV/T, è dato dall'espressione (18.10) dell'energia potenziale magnetica, che verrà introdotta nel § 18.2.

Momento magnetico di spin degli elettroni

Per un elettrone o un sistema di elettroni per cui il momento angolare orbitale è nullo, cioè $\vec{L} = 0$, il momento di dipolo magnetico $\vec{\mu}$ dipende dallo spin totale $\vec{S}$ secondo le relazioni

$$\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}, \quad \mu_z = -g_s \mu_B m_s. \quad (18.3)$$

Anche nella (18.3) la prima parte si riferisce ai vettori, la seconda alle componenti lungo una prefissata direzione z . Il fattore g_s è detto *fattore giromagnetico dell'elettrone* o *fattore g di spin*. Il suo valore esatto è $g_s = 2.002319$; in genere lo si approssima a $g_s = 2$.

La (18.3) (spin) differisce quindi dalla (18.1) (momento angolare orbitale) per un fattore 2. Talora, per uniformità di notazione, si inserisce nella (18.1) un fattore $g_\ell = 1$, detto *fattore g orbitale*.

Per un elettrone singolo $m_s = \pm 1/2$, per cui $\mu_B = |\mu_z|$: il magnetone di Bohr è il valore del momento magnetico di spin di un elettrone singolo.

Momento magnetico totale degli elettroni

Per un sistema generico di elettroni, per cui $\vec{L} \neq 0$ e contemporaneamente $\vec{S} \neq 0$, è necessario considerare il momento angolare totale $\vec{J}$. Il momento magnetico totale $\vec{\mu}$ dipende dal momento angolare totale $\vec{J}$ secondo le relazioni

$$\vec{\mu}_J = -g_J \mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar}, \quad \mu_z = -g_J \mu_B m_J. \quad (18.4)$$

Il fattore g_J è detto *fattore di Landé*. Il suo valore è dato da

$$g_J = \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (18.5)$$

È immediato verificare che se $L = 0$ $g_J = 2$, mentre se $S = 0$ $g_J = 1$. La (18.4) riassume quindi sinteticamente tutti i casi possibili.

18.1.2 Momento magnetico dei nucleoni

Il magnetone nucleare

Per un protone, la relazione tra momento magnetico e momento angolare orbitale è simile a quella dell'elettrone (18.1), le differenze sono rappresentate dalla massa e dal segno della carica elettrica:

$$\vec{\mu}_\ell = \frac{e\hbar}{2m_p} \frac{\vec{L}}{\hbar} = \mu_N \frac{\vec{L}}{\hbar}, \quad (18.6)$$

dove m_p è la massa del protone, 1836 volte maggiore della massa dell'elettrone. La grandezza μ_N è detta *magnetone nucleare*

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 3.152 \times 10^{-8} \text{ eV/T} = 5.050 \times 10^{-27} \text{ J/T} \quad (18.7)$$

ed è 1836 volte più piccola del magnetone di Bohr, $\mu_N = \mu_B/1836$.

Spin di protoni e neutroni

I protoni e i neutroni, come gli elettroni, hanno un momento angolare intrinseco di spin $\vec{s}$; allo spin corrisponde un momento magnetico anche per il neutrone, nonostante l'assenza di carica elettrica. La relazione tra momento magnetico $\vec{\mu}$ e spin $\vec{s}$ di un singolo nucleone è

$$\vec{\mu}_s = g \mu_N \frac{\vec{s}}{\hbar}, \quad (18.8)$$

dove il fattore g assume valori diversi per protoni e neutroni:

- per il protone $g_p = 5.58$ (positivo), per cui il momento magnetico è $\mu_{sp} = 2.7927 \mu_N$
- per il neutrone $g_n = -3.826$ (negativo), per cui il momento magnetico è $\mu_{sn} = -1.9131 \mu_N$

Spin nucleare

Il momento angolare totale $\vec{I}$ di un nucleo (detto *spin nucleare*) è la somma dei contributi angolari e di spin dei nucleoni componenti. Il momento magnetico corrispondente è

$$\vec{\mu}_I = g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar}, \quad \mu_z = g_I \mu_N m_I, \quad (18.9)$$

dove g_I è il rapporto giromagnetico del nucleo.

18.2 Energia potenziale magnetica

Per un dipolo magnetico di momento $\vec{\mu}$ immerso in un campo di induzione magnetica $\vec{\mathcal{B}}$ diretto lungo l'asse z l'energia potenziale è

$$\epsilon_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{B}} = -\mu_z \mathcal{B}. \quad (18.10)$$

L'energia potenziale è minima quando $\vec{\mu}$ e $\vec{\mathcal{B}}$ sono paralleli, è massima quando sono antiparalleli.

Per un elettrone o per un sistema di elettroni la (18.10) diviene

$$\epsilon_m = g_J m_J \mu_B \mathcal{B}; \quad (18.11)$$

l'energia è minima quando il numero quantico m_J assume il valore negativo minimo. Il fattore g_J ed il numero quantico m_J assumono valori diversi a seconda del tipo di atomo.

Per un nucleo la (18.10) diviene

$$\epsilon_m = -g_I m_I \mu_N \mathcal{B}. \quad (18.12)$$

Il fattore g_I ed il numero quantico m_I possono assumere valori diversi a seconda del sistema. Per un singolo protone $g > 0$ e l'energia assume il valore minimo quando il numero quantico m è massimo. Per un singolo neutrone $g < 0$ e l'energia assume il valore minimo quando il numero quantico m è minimo.

Come anticipato più sopra, l'espressione (18.10) dell'energia è il motivo per cui l'unità di misura dei momenti magnetici e dei magnetoni (di Bohr e nucleare) viene generalmente espressa in eV/T.

Nota: Il campo d'induzione magnetica $\mathcal{B}$ è legato al campo magnetico applicato $\mathcal{H}$ dalla relazione $\mathcal{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\mathcal{H}$, dove χ_m è la suscettività magnetica. Poichè $\chi_m \ll 1$ per i sistemi

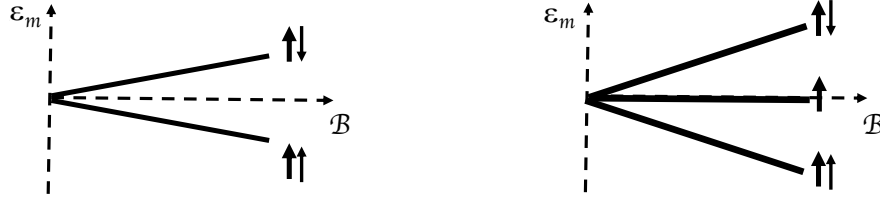


Figura 18.1: Energia potenziale magnetica in funzione del campo di induzione magnetica $\mathcal{B}$ (diretto verso l'alto) per un sistema con $L = 0, S = 1/2$ (a sinistra) e con $L = 0, S = 1$ (a destra).

paramagnetici, talora le proprietà magnetiche vengono espresse e rappresentate graficamente in funzione di $\mathcal{H}$ (ad es. in M.W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*). Tale approssimazione è comunque buona se si considerano gli atomi dotati di momento magnetico diluiti in una matrice non magnetica, come nel caso dei sali paramagnetici. Si deve però porre attenzione alla differenza delle unità di misura.

Esempi

Facciamo alcuni esempi di semplici sistemi magnetici atomici e nucleari.

Esempio 1: Il caso più semplice atomico è rappresentato da un atomo con momento angolare orbitale totale nullo $\vec{L} = 0$ e un solo elettrone spaiato, per cui $m_s = \pm 1/2$. In tal caso, poiché $g_s = 2$, l'energia potenziale può assumere solo i due valori

$$\epsilon_m = -g_s m_s \mu_B \mathcal{B} = \mp \mu_B \mathcal{B}. \quad (18.13)$$

L'energia potenziale è quantizzata e può assumere solo due livelli, dipendenti dal campo di induzione $\mathcal{B}$:

valore positivo $\epsilon_m = +\mu_B \mathcal{B}$ se $\vec{\mu}$ e $\vec{\mathcal{B}}$ hanno verso opposto,
valore negativo $\epsilon_m = -\mu_B \mathcal{B}$ se $\vec{\mu}$ e $\vec{\mathcal{B}}$ hanno lo stesso verso.

Al crescere del valore del campo $\mathcal{B}$ la distanza tra i due livelli di energia cresce linearmente (Fig. 18.1, a sinistra). Ad esempio:

- a) se $\mathcal{B} = 0.1$ T, $\epsilon_m \pm 5.788 \times 10^{-6}$ eV,
- b) se $\mathcal{B} = 2$ T, $\epsilon_m \pm 1.157 \times 10^{-4}$ eV.

Esempio 2: La molecola di idrogeno H_2 nello stato fondamentale *non* è paramagnetica. I due elettroni infatti si dispongono al livello legante più basso $1\sigma_g$, con gli spin anti-paralleli per rispettare il principio di esclusione Pauli. Pertanto $L = 0$ e $S = 0$ e il momento di dipolo magnetico è nullo.

La molecola è energeticamente insensibile al campo magnetico.

Esempio 3: La molecola di ossigeno O_2 nello stato fondamentale è paramagnetica. La configurazione di un atomo di ossigeno è $1s^2 2s^2 2p^4$. Le proprietà magnetiche della molecola O_2 sono determinate dagli elettroni che provengono dagli orbitali atomici 2p. Gli orbitali atomici 2p formano, in ordine di crescente energia, gli orbitali molecolari leganti π_u e σ_g e gli orbitali molecolari antileganti π_g^* e σ_u^* . Degli 8 elettroni 2p presenti nella molecola, 4 riempiono completamente l'orbitale π_u e 2 riempiono completamente l'orbitale σ_g . I rimanenti 2 elettroni si dispongono nell'orbitale π_g^* senza peraltro riempirlo. I due elettroni hanno pertanto spin parallelo, per la prima regola di Hund: lo spin dello stato fondamentale deve avere il valore più alto compatibilmente con il principio di esclusione di Pauli. La molecola O_2 ha momento orbitale $L = 0$ e momento di spin $S = 1$, corrispondente a tre valori $m_s = +1, 0, -1$. In

presenza di un campo di induzione $\mathcal{B}$ il livello fondamentale si divide in tre livelli, con energia magnetica rispettivamente $-2\mu_B\mathcal{B}, 0, +2\mu_B\mathcal{B}$ (Fig. 18.1, a destra).

Esempio 4: Particolarmente interessanti sia per la semplicità della trattazione statistica sia per le applicazioni criogeniche sono i sali paramagnetici, sostanze in cui uno ione paramagnetico è immerso in una matrice composta da specie atomiche differenti. Consideriamo due esempi:

- (a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
 (b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Nel primo caso (a) lo ione magnetico è Cr^{3+} . Le configurazioni elettroniche dell'atomo Cr e dello ione Cr^{3+} sono rispettivamente $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ e $[\text{Ar}] 4s^0 3d^3$.

I 3 elettroni 3d dello ione Cr^{3+} si dispongono con spin paralleli per la prima regola di Hund, mentre il momento angolare orbitale si annulla per effetto dell'interazione con la matrice, per cui $L = 0$ e $S = 3/2$. Si hanno 4 valori $m_s = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$.

Nel secondo caso (b) lo ione magnetico è Fe^{3+} . Le configurazioni elettroniche dell'atomo Fe e dello ione Fe^{3+} sono rispettivamente $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ e $[\text{Ar}] 4s^0 3d^5$.

I 5 elettroni 5d dello ione Fe^{3+} si dispongono con spin paralleli, sempre per la prima regola di Hund, mentre il momento angolare orbitale si annulla per effetto dell'interazione con la matrice, per cui $L = 0$ e $S = 5/2$. Si hanno 6 valori $m_s = +5/2, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, -5/2$.

Esempio 5: Concludiamo con un esempio nucleare. Il caso più semplice è quello del nucleo di idrogeno, con un solo protone e nessun neutrone. Lo spin è $1/2$, per cui si hanno due soli livelli di energia magnetica (Fig. 18.1, a sinistra). Utilizziamo la (18.12), con $g_I = g_p = 5.586$, $m_j = 1/2$, e calcoliamo i livelli di energia per gli stessi valori di campo $\mathcal{B}$ utilizzati nell'esempio 1 relativo all'elettrone dello stesso atomo di idrogeno:

- a) se $\mathcal{B} = 0.1 \text{ T}$, $\epsilon_m \pm 8.79 \times 10^{-9} \text{ eV}$,
 b) se $\mathcal{B} = 2 \text{ T}$, $\epsilon_m \pm 1.758 \times 10^{-8} \text{ eV}$.

A parità di campo magnetico, la separazione tra i livelli di energia magnetica è molto minore per lo spin di un protone che per lo spin di un elettrone.

18.3 Sistema a due livelli

Vogliamo studiare le proprietà statistiche principali di un sistema paramagnetico.

Allo scopo consideriamo un sistema di atomi paramagnetici fissati ai punti di un reticolo cristallino. Supponiamo anche che gli atomi paramagnetici siano diluiti in una matrice non magnetica, come nel caso dei sali paramagnetici considerati sopra nell'esempio 4; in tale situazione, gli atomi magnetici sono debolmente interagenti.

Fissiamo l'attenzione sul solo contributo magnetico all'energia, trascurando gli altri gradi di libertà del sistema, tipicamente i gradi di libertà vibrazionali; ciò equivale a considerare un sottosistema puramente magnetico, che scambia energia con il sottosistema vibrazionale in modo sufficientemente lento da poter essere considerato quasi isolato. Questa approssimazione, che è accettabile nei solidi alle basse temperature (in cui solo i modi di energia bassa possono essere eccitati e scambiare energia) consente di fissare l'attenzione solo sulla statistica legata al magnetismo.

Infine, per semplificare la trattazione, consideriamo in questo § 18.3 un sistema a due soli livelli di energia magnetica, $\pm\mu_B\mathcal{B}$.

18.3.1 Statistica delle particelle

Consideriamo la statistica di un sistema di atomi distinguibili con spin $S = 1/2$ e momento angolare orbitale $L = 0$.

Quando sono immersi in un campo di induzione magnetica $\mathcal{B}$, gli atomi possono occupare due possibili livelli di energia (18.13), a seconda che il momento magnetico sia parallelo o antiparallelo al campo $\mathcal{B}$:

$$\epsilon_1 = -\mu_B\mathcal{B}, \quad \epsilon_2 = +\mu_B\mathcal{B} \quad (18.14)$$

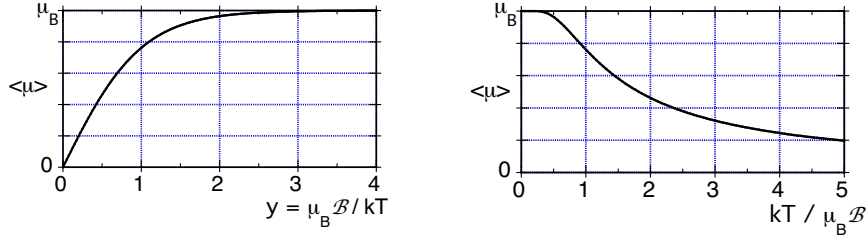


Figura 18.2: Sistema magnetico a due livelli. Magnetizzazione media $\langle \mu \rangle$ in funzione del rapporto $y = \mu_B \mathcal{B} / kT$ (a sinistra) e del rapporto inverso $kT / \mu_B \mathcal{B}$ (a destra).

Funzione di partizione di particella singola

Gli atomi, vincolati alle posizioni di un reticolo cristallino, sono distinguibili e possiamo quindi applicare la statistica di Maxwell-Boltzmann del § 16.4. La funzione di partizione di particella singola è

$$z = \sum_{i=1}^2 e^{-\epsilon_i / kT} = e^{\mu_B \mathcal{B} / kT} + e^{-\mu_B \mathcal{B} / kT} = 2 \cosh \frac{\mu_B \mathcal{B}}{kT}, \quad (18.15)$$

dove $k = k_B \simeq 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann (per semplificare la notazione, abbiamo eliminato l'indice B nella costante di Boltzmann).

Popolazione media dei due livelli

La probabilità che un atomo si trovi in uno dei due livelli di energia è data da

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{z} e^{-\epsilon_i / kT} = \begin{cases} P_2 = \frac{1}{e^{2\mu_B \mathcal{B} / kT} + 1} \\ P_1 = \frac{1}{e^{-2\mu_B \mathcal{B} / kT} + 1} \end{cases} \quad (18.16)$$

È interessante studiare la dipendenza delle (18.16) dalla temperatura T e dal campo magnetico $\mathcal{B}$.

Se supponiamo che il campo $\mathcal{B}$ sia costante e non nullo ($\mathcal{B} \neq 0$), è facile verificare la dipendenza dalla temperatura:

$T \rightarrow 0$	$T \rightarrow \infty$
$P_2 \rightarrow 0$	$P_2 \rightarrow 1/2$
$P_1 \rightarrow 1$	$P_1 \rightarrow 1/2$

(18.17)

A basse temperature la popolazione si addensa sul livello più basso; ad alte temperature la popolazione tende ad uniformarsi sui due livelli. Questo effetto della temperatura è consistente con le osservazioni fatte al § 15.5.

Se supponiamo che la temperatura T sia costante, è facile verificare la dipendenza dal campo $\mathcal{B}$

$\mathcal{B} = 0$	$\mathcal{B} \rightarrow \infty$
$P_2 = 1/2$	$P_2 \rightarrow 0$
$P_1 = 1/2$	$P_1 \rightarrow 1$

(18.18)

In assenza di campo le popolazioni dei due livelli sono uguali. In realtà a campo zero c'è un solo livello degenerare; l'effetto del campo è di eliminare la degenerazione e di incrementare progressivamente la popolazione del livello più basso a scapito del livello più alto.

Magnetizzazione media

Il valore medio della magnetizzazione di particella singola è

$$\langle \mu \rangle = \sum_{i=1}^2 P_i \mu_i = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^2 \mu_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (18.19)$$

dove μ_i è la magnetizzazione corrispondente al livello $\epsilon_i = \mp \mu_B \mathcal{B}$ e si è fatto uso dell'espressione (18.16) della probabilità P_i .

Sostituendo la funzione di partizione (18.14) nella (18.19) ed esplicitando la sommatoria si ottiene (Fig. 18.2):

$$\langle \mu \rangle = \mu_B \frac{e^{\mu_B \mathcal{B}/kT} - e^{-\mu_B \mathcal{B}/kT}}{e^{\mu_B \mathcal{B}/kT} + e^{-\mu_B \mathcal{B}/kT}} = \mu_B \tanh \frac{\mu_B \mathcal{B}}{kT}. \quad (18.20)$$

L'argomento della tangente iperbolica contiene il rapporto tra l'energia magnetica $\mu_B \mathcal{B}$ e l'energia termica kT . Tenendo conto dei valori numerici del magnetone di Bohr μ_B e della costante di Boltzmann k , tale rapporto, che indichiamo con y , vale

$$y = \frac{\mu_B \mathcal{B}}{kT} \simeq 0.65 \frac{\mathcal{B}}{T}, \quad (18.21)$$

dove $\mathcal{B}$ è misurato in A/m e T in kelvin.

È facile verificare le due condizioni limite:

- a) Se il rapporto tra energia magnetica ed energia termica è piccolo, ossia per campi deboli e/o temperature elevate,

$$y \ll 1 \Rightarrow \tanh y \simeq y \Rightarrow \langle \mu \rangle = \frac{\mu_B^2 \mathcal{B}}{kT} \quad (18.22)$$

La (18.22) Ricordando che corrisponde alla legge di Curie macroscopica (17.23):

$$\chi_T = \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T_p} \propto \frac{1}{T} \quad (18.23)$$

In effetti, la magnetizzazione totale M introdotta al Capitolo 3 ed utilizzata al Capitolo 17 è legata alla magnetizzazione media $\langle \mu \rangle$ dalla relazione $M = N \mu_0 \langle \mu \rangle$, dove N è il numero totale di atomi paramagnetici e μ_0 è la permeabilità magnetica; inoltre $\mathcal{B} = \mu_0 (1 + \chi_T) \mathcal{H}$, perché $\chi_T \ll 1$ per le sostanze paramagnetiche.

- b) Se il rapporto tra energia magnetica ed energia termica è grande, ossia per campi forti e/o temperature basse

$$y \gg 1 \Rightarrow \tanh y \simeq 1 \Rightarrow \langle \mu \rangle = \mu_B \quad (18.24)$$

A temperature basse e campi elevati ($y \gg 1$) si ha quindi la condizione di saturazione.

18.3.2 Grandezze termodinamiche

Vogliamo ora calcolare le grandezze termodinamiche di origine magnetica per il sistema a due livelli a partire dalla statistica di particella singola di Maxwell-Boltzmann delineata sopra.

È bene fare da subito due precisazioni.

A.

In questo Capitolo 18 dedicato alla trattazione statistica si è fatto riferimento al campo di induzione magnetica $\mathcal{B}$, ossia al campo magnetico locale che agisce sui singoli atomi come effetto sommato delle correnti libere del generatore e della magnetizzazione della materia.

Nel § 3.6 del Capitolo 3 e nel Capitolo 17 si è invece espresso il lavoro termodinamico di magnetizzazione facendo riferimento al campo magnetizzante $\mathcal{H}$ come coordinata termodinamica.

La relazione tra i due campi è già stata considerata in precedenza: $\mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H} (1 + \chi_m)$. Tenendo conto che la suscettività paramagnetica è tipicamente compresa tra 10^{-5} e 10^{-3} , quindi trascurabile rispetto all'unità, possiamo approssimare $\mathcal{B} \simeq \mu_0 \mathcal{H}$ e considerare quindi i due campi come equivalenti, a meno della costante μ_0 .

Nel seguito, quindi, per facilitare la connessione con la trattazione termodinamica, ci riferiremo al campo magnetizzante $\mathcal{H}$.

B.

Per il collegamento tra statistica e termodinamica possiamo seguire l'approccio generale del Capitolo 15, con una importante differenza.

Nel Capitolo 15 abbiamo identificato l'energia interna termodinamica U con l'energia media $\langle E \rangle$ calcolata per via statistica (eq. 15.9). Come però abbiamo già lì osservato, questa identificazione è possibile se l'energia E contiene solo contributi cinetici e potenziali interni al sistema, come è il caso per i sistemi costituiti dalle molecole di un gas o dai modi normali di vibrazione di un cristallo. Nel caso qui considerato di un sistema magnetico, i livelli di energia (18.14) della trattazione statistica si riferiscono all'energia potenziale di un campo esterno; di conseguenza, *l'equazione $U = \langle E \rangle$ non è più valida*. Come vedremo, nel collegamento tra descrizione statistica e descrizione termodinamica gioca un ruolo rilevante l'entalpia magnetica H^* .

Funzione di partizione

Iniziamo la nostra trattazione esprimendo la funzione di partizione Z del sistema a partire dalla funzione di partizione z di particella singola (18.15). Consideriamo un sistema paramagnetico costituito da atomi fissati nei punti di un reticolo cristallino; possiamo pertanto seguire la prescrizione del § 16.4, valida per particelle distinguibili:

$$Z = z^N, \quad \ln Z = N \ln z = N \ln \left[2 \cosh \frac{\mu_B \mathcal{B}}{kT} \right]. \quad (18.25)$$

Nota la funzione di partizione Z , si possono ricavare le varie funzioni macroscopiche utilizzando le formule della distribuzione canonica.

Energia potenziale magnetica

L'energia potenziale media dovuta al campo magnetico è collegata alla funzione di partizione Z dalla (15.36)

$$\langle E_m \rangle = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T}. \quad (18.26)$$

Sostituendo l'espressione di Z data dalla (18.25) ed eseguendo la derivata si ottiene

$$\langle E_m \rangle = -N\mu_B \mathcal{B} \tanh \frac{\mu_B \mathcal{B}}{kT} = -N \langle \mu \rangle \mathcal{B} \quad (18.27)$$

$$= -N \langle \mu \rangle \mu_0 \mathcal{H} = -M \mathcal{H}. \quad (18.28)$$

Per ricollegarci alla trattazione termodinamica macroscopica dei capitoli 3 e 17, nella (18.28) abbiamo espresso l'energia magnetica $\langle E_m \rangle$ in termini della magnetizzazione totale M (che per convenienza include la costante μ_0) e del campo magnetizzante $\mathcal{H}$.

È interessante studiare la dipendenza di $\langle E_m \rangle$ dal campo $\mathcal{B}$ (o dal campo H) e dalla temperatura T (Fig. 18.3). I grafici della Fig. 18.3 relativi all'energia sono sostanzialmente uguali a quelli della Fig. (18.2) relativi alla magnetizzazione dei singoli atomi, a parte l'inversione del segno sull'asse verticale.

L'energia potenziale magnetica $\langle E_m \rangle$ ha sempre valore negativo.

Se si tiene fissa la temperatura T (Fig. 18.3 a sinistra),

- quando $\mathcal{B} = 0$ l'energia $\langle E_m \rangle = 0$: a campo zero c'è un solo livello degenere, la degenerazione viene rimossa dal campo $\mathcal{B}$,
- quando $\mathcal{B} \rightarrow \infty$ l'energia $\langle E_m \rangle$ tende al valore minimo $-N\mu_B \mathcal{B}$, corrispondente al completo allineamento dei dipoli magnetici (condizione di saturazione).

Se si tiene fisso il campo ad un valore $\mathcal{B} \neq 0$ (Fig. 18.3, a destra),

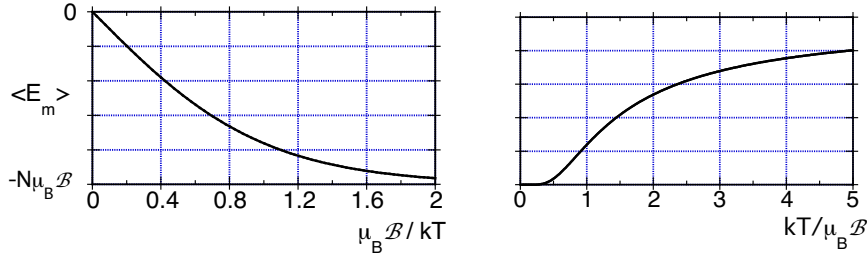


Figura 18.3: Sistema magnetico a due livelli. Energia potenziale di magnetizzazione $\langle E_m \rangle$ in funzione del rapporto $\mu_B \mathcal{B} / kT$ (a sinistra) e del rapporto inverso $kT / \mu_B \mathcal{B}$ (a destra).

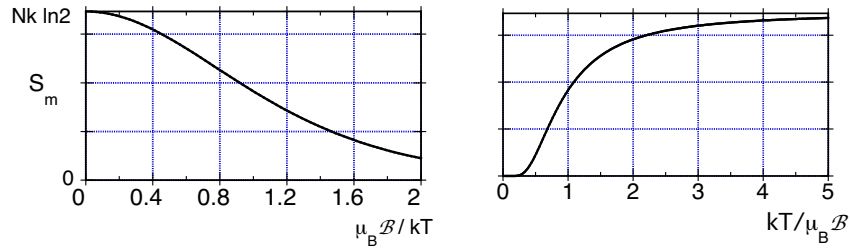


Figura 18.4: Sistema magnetico a due livelli. Entropia magnetica in funzione del rapporto $\mu_B \mathcal{B} / kT$ (a sinistra) e del rapporto inverso $kT / \mu_B \mathcal{B}$ (a destra).

- quando $T \rightarrow 0$ l'energia $\langle E_m \rangle$ tende al valore minimo $-N\mu_B \mathcal{B}$, corrispondente al completo allineamento dei dipoli magnetici (condizione di saturazione),
- quando $T \rightarrow \infty$ l'energia $\langle E_m \rangle \rightarrow 0$, corrispondente ad una uguale popolazione dei due livelli di particella singola.

Notiamo ancora che l'energia magnetica $\langle E_m \rangle$ è l'energia potenziale di un campo esterno, e non contribuisce quindi all'energia interna U . Non possiamo pertanto in questo caso collegare l'energia interna alla funzione di partizione mediante la (15.37). Prima di introdurre l'energia interna è conveniente considerare l'espressione dell'entropia.

Entropia magnetica

La relazione generale tra entropia, energia potenziale magnetica e funzione di partizione è data dalla prima uguaglianza della (15.43). L'entropia magnetica in funzione di campo di induzione e temperatura può quindi essere ottenuta:

$$S_m = \frac{\langle E_m \rangle}{T} + k \ln Z = -Nk \left(\frac{\mu_B \mathcal{B}}{kT} \right) \tanh \left(\frac{\mu_B \mathcal{B}}{kT} \right) + Nk \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_B \mathcal{B}}{kT} \right) \right]. \quad (18.29)$$

Si noti che l'entropia magnetica S_m è funzione del rapporto $\mathcal{B}/T$.

Nella Fig. 18.4 l'entropia magnetica S_m è rappresentata in funzione del rapporto $\mu_B \mathcal{B} / kT$ (a sinistra) e del rapporto inverso $kT / \mu_B \mathcal{B}$ (a destra).

Quando $T/\mathcal{B} \rightarrow 0$ (basse temperature e/o campo elevato) l'entropia magnetica tende al valore $S_m = 0$: i dipoli magnetici dei singoli atomi tendono ad essere perfettamente allineati, dando luogo al limite ad un solo possibile micro-stato.

Quando $T/\mathcal{B} \rightarrow \infty$ (alte temperature e/o campo debole ma non nullo) l'entropia tende al valore limite $S_m = Nk \ln 2 = k \ln 2^N$: i due livelli tendono ad una popolazione uniforme, ognuno degli N atomi ha uguale probabilità di trovarsi in uno dei due possibili stati.

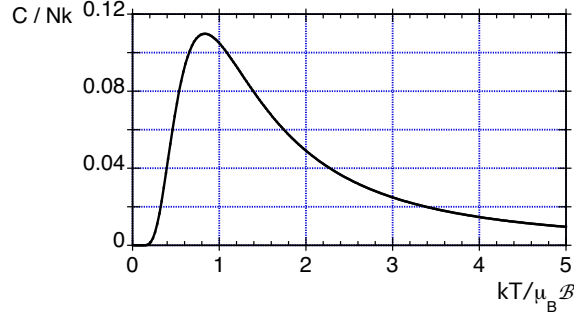


Figura 18.5: Sistema magnetico a due livelli. Contributo magnetico al calore specifico. In ordinata il rapporto tra il calore specifico e Nk .

Energia magnetica ed energia interna

Come abbiamo già osservato, l'energia magnetica $\langle E_m \rangle = -N\langle \mu \rangle \mathcal{B} = -M\mathcal{H}$ è un'energia potenziale dovuta al campo esterno $\mathcal{H}$. Non contribuisce perciò all'energia interna.

L'energia totale del sistema è la somma dell'energia interna e dell'energia potenziale magnetica

$$E_{\text{tot}} = U - \mathcal{H}M. \quad (18.30)$$

Differenziando la (18.30) e ricordando l'espressione del differenziale dell'energia interna $dU = TdS - pdV + \mathcal{H}dM$ si ottiene

$$\begin{aligned} dE_{\text{tot}} &= TdS - pdV + \mathcal{H}dM - \mathcal{H}dM - Md\mathcal{H} \\ &= TdS - pdV - Md\mathcal{H}. \end{aligned} \quad (18.31)$$

Si noti che il lavoro di magnetizzazione $\mathcal{H}dM$ fatto sul sistema corrisponde ad una riduzione $-\mathcal{H}dM$ dell'energia potenziale magnetica; i due contributi si compensano nella (18.31).

Entalpia magnetica

Particolarmente importante è il ruolo dell'entalpia magnetica

$$H^* = U + pV - \mathcal{H}M = E_{\text{tot}} + pV. \quad (18.32)$$

L'entalpia magnetica corrisponde all'energia totale, a meno del termine pV . Il suo differenziale può essere espresso sia in relazione alle variabili termodinamiche

$$dH^* = TdS + Vdp - Md\mathcal{H}, \quad (18.33)$$

sia in relazione all'energia totale

$$dH^* = dE_{\text{tot}} + d(pV) \simeq dE_{\text{tot}} \quad (18.34)$$

(il termine $d(pV)$ è generalmente trascurabile).

Contributo magnetico alla capacità termica

La capacità termica a pressione p e campo $\mathcal{H}$ costanti è stata definita nella (17.26). Tenendo conto del differenziale (18.33) dell'entalpia magnetica, si vede che

$$C_{p\mathcal{H}} = \frac{(\dot{Q})_{p\mathcal{H}}}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial H^*}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}}, \quad (18.35)$$

ovvero

$$C_{p\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial H^*}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} + \left(\frac{\partial(-\mathcal{H}M)}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}}. \quad (18.36)$$

Fissiamo l'attenzione sull'ultimo termine, cioè sul contributo magnetico alla capacità termica. Tale contributo diviene importante a basse temperature, quando il contributo vibrazionale tende a zero. Lo si calcola derivando la (18.27):

$$C_m = \left(\frac{\partial E_m}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = Nk \left(\frac{\mu_B \mu_0 \mathcal{H}}{kT} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\mu_B \mu_0 \mathcal{H}}{kT} \right). \quad (18.37)$$

La dipendenza della capacità termica magnetica C_m , mostrata in Fig. 18.5, è tipica dei sistemi a numero finito di livelli: a basse temperature C_m cresce con T , per raggiungere un massimo e poi decrescere verso zero.

18.4 Termodinamica e statistica delle sostanze magnetiche

Nel precedente § 18.3 ci siamo occupati di un sistema relativamente semplice e poco realistico, cioè un sistema a due soli livelli di energia. Questo approccio ha consentito di mettere in luce in modo matematicamente semplice alcuni aspetti peculiari della statistica dei sistemi magnetici.

In molti casi, i livelli di energia potenziale magnetica sono più di due, come abbiamo visto negli esempi al termine del § 18.2. Si tratta comunque di un numero finito di livelli, il che comporta un limite superiore all'energia magnetica (condizione di saturazione) e un andamento del calore specifico magnetico come quello di Fig. 18.5, caratterizzato da un massimo seguito da una discesa verso zero.

Nella realtà un sistema puramente magnetico, con numero finito di livelli di energia, non esiste. Qualsiasi sistema accumula energia anche in altri modi. Ad esempio, un cristallo con proprietà magnetiche possiede comunque anche i gradi di libertà vibrazionali, che assorbono energia su un numero potenzialmente infinito di livelli e danno origine ad un calore specifico il cui andamento tipico è mostrato nelle Fig. 9.1 del § 9.1.

A basse temperature, tuttavia, il contributo al calore specifico del sotto-sistema magnetico a numero finito di livelli del tipo di Fig. 18.5 può prevalere sul contributo vibrazionale. Il contributo magnetico appare allora come una anomala deformazione rispetto all'andamento vibrazionale (anomalia di Schottky).

18.4.1 Sale paramagnetico

Vogliamo focalizzare ora l'attenzione su un sistema magnetico realistico. Un esempio particolarmente interessante è un sale paramagnetico del tipo di quelli considerati nell'ultimo esempio del § 18.1:

- (a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
- (b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

In questi sali, uno ione paramagnetico è immerso in una matrice composta da specie atomiche differenti. Nel primo caso (a) lo ione magnetico è Cr^{3+} , nel secondo caso (b) lo ione magnetico è Fe^{3+} .

Gli ioni magnetici di un sale paramagnetico rappresentano un sottosistema magnetico di un sistema più grande.

L'energia totale del sale, immerso in un campo magnetizzante $\mathcal{H}$, è la somma di tre contributi:

- a) energia potenziale magnetica dovuta al campo esterno, con numero finito di livelli
- b) energia potenziale dovuta ai campi cristallini interni (effetto Stark), che riducono la degenerazione del livello fondamentale anche in assenza di campo esterno
- c) energia vibrazionale, con numero infinito di possibili livelli

Il secondo ed il terzo contributo rappresentano l'energia interna U .

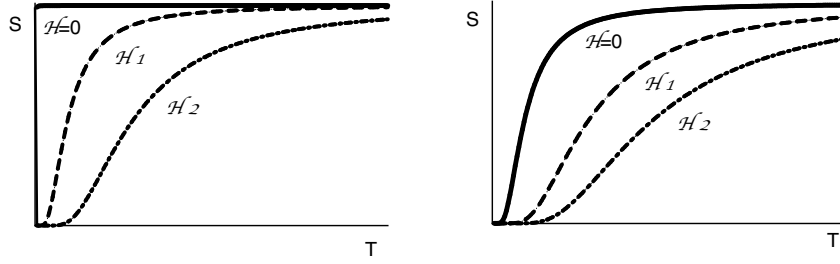


Figura 18.6: Andamento tipico dell'entropia magnetica in funzione della temperatura per diversi valori del campo magnetico, $\mathcal{H} = 0$, $\mathcal{H}_1$ e $\mathcal{H}_2 > \mathcal{H}_1$. Il grafico di sinistra si riferisce alla situazione ideale in assenza di campi interni. Il grafico di destra contiene il contributo di campi elettrici e magnetici interni.

18.4.2 Entropia

Nel § 18.3, grazie alla relativa semplicità del sistema a due livelli, siamo stati in grado di calcolare l'espressione (18.29) dell'entropia in funzione della temperatura T e del campo $\mathcal{H}$ (Fig. 18.4).

Il calcolo è più complicato per un sistema a molti livelli. L'andamento è tuttavia simile a quello della Fig. 18.4.

Nel grafico a sinistra della Fig. 18.6 è mostrato l'andamento tipico dell'entropia magnetica in funzione della temperatura per diversi valori del campo $\mathcal{H}$. Quando $\mathcal{H} = 0$ l'entropia è massima e non dipende dalla temperatura: i dipoli magnetici atomici sono orientati a caso a qualsiasi temperatura. L'effetto del campo $\mathcal{H}$ è di orientare parzialmente i dipoli atomici, in conflitto con l'effetto della temperatura. Ad una data temperatura, l'entropia diminuisce al crescere del campo $\mathcal{H}$.

Come abbiamo osservato più sopra a proposito dei sali paramagnetici, all'azione del campo esterno $\mathcal{H}$ si deve aggiungere l'azione di campi interni al materiale, di natura elettrica e magnetica, che contribuiscono all'orientamento dei dipoli atomici anche quando $\mathcal{H} = 0$. L'andamento dell'entropia magnetica in funzione della temperatura in presenza di campi interni è mostrato nel grafico a destra della Fig. 18.6.

Nella Fig. 18.6 non compare il contributo termico all'entropia, peraltro non eliminabile, dovuto ad esempio al moto di vibrazione degli atomi di un cristallo. Tuttavia, come già osservato più sopra, tale contributo è generalmente trascurabile a temperature sufficientemente basse.

La situazione può essere chiarita qualitativamente dalla Fig. 18.7, dove sono evidenziati i contributi all'entropia e al calore specifico dovuti ai campi interni, al campo esterno $\mathcal{H}$ e alle vibrazioni termiche. Si può vedere che a temperature sufficientemente basse il contributo delle vibrazioni termiche può essere trascurato.

18.4.3 Energia

L'espressione (18.30) dell'energia totale, che abbiamo considerato nel caso del sistema a due livelli, vale per qualsiasi sistema magnetico, ad esempio un sale paramagnetico. Possiamo renderla più interessante aggiungendo la specificazione dell'occupazione dei vari livelli di energia:

$$\langle E_{\text{tot}} \rangle = \sum \langle n_i \rangle \epsilon_i = U - \mathcal{H}M = H^* - pV. \quad (18.38)$$

Come abbiamo già osservato più sopra, i livelli di energia ϵ_i dipendono da tre contributi:

- interazione dei dipoli atomici con il campo esterno $\mathcal{H}$, che dà origine al termine $-\mathcal{H}M$,
- interazione dei dipoli atomici con i campi cristallini, indipendente dal campo esterno $\mathcal{H}$, che contribuisce all'energia interna U ,
- energia vibrazionale, che contribuisce all'energia interna U .

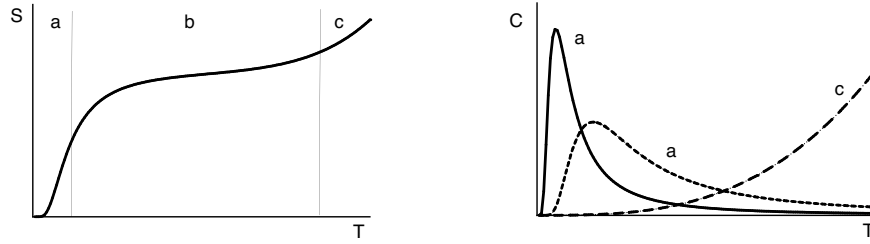


Figura 18.7: A sinistra: andamento tipico dell'entropia in funzione della temperatura in presenza di campo magnetico $\mathcal{H}$. Le lettere a, b, c individuano le zone dove prevalgono i contributi, rispettivamente, dei campi interni, del campo esterno $\mathcal{H}$ e delle vibrazioni termiche. A destra: andamento tipico dei diversi contributi al calore specifico: dei campi interni (a), del campo esterno $\mathcal{H}$ (b) e delle vibrazioni termiche (c).

Per temperature sufficientemente basse il contributo termico vibrazionale può essere trascurato.

L'entalpia magnetica H^* corrisponde, a meno del termine pV , all'energia totale $\langle E_{\text{tot}} \rangle$. Calcoliamo il suo differenziale dH^* a partire dalla (18.38), tenendo conto che per un sistema allo stato solido tenuto a pressione ambiente, quale è generalmente un sistema magnetico di interesse pratico, il differenziale $d(pV) = pdV$ può essere trascurato:

$$\begin{aligned} dH^* &\simeq d\langle E_{\text{tot}} \rangle = dU - \mathcal{H} dM - M d\mathcal{H} \\ &= T dS - M d\mathcal{H}. \end{aligned} \quad (18.39)$$

Nella seconda riga della (18.39) si è tenuto conto che il lavoro di magnetizzazione è $dW = \mathcal{H} dM$, per cui $dU - \mathcal{H} dM = dQ = T dS$.

È utile esprimere il differenziale $d\langle E_{\text{tot}} \rangle$ facendo riferimento ai livelli di energia ϵ_i e ai loro numeri di occupazione n_i , in modo analogo a quanto fatto nel § 15.5 per il caso del gas ideale.

$$dH^* \simeq d\langle E_{\text{tot}} \rangle = \sum \epsilon_i d\langle n_i \rangle + \sum \langle n_i \rangle d\epsilon_i. \quad (18.40)$$

Confrontando la (18.40) con la (18.39) possiamo identificare, come nel caso del gas ideale,

$$T dS = dQ = \sum \epsilon_i d\langle n_i \rangle. \quad (18.41)$$

Lo scambio di calore corrisponde, come per il gas ideale, alla variazione delle popolazioni n_i . L'uguaglianza

$$-M d\mathcal{H} = \sum \langle n_i \rangle d\epsilon_i, \quad (18.42)$$

corrispondente alla variazione dei livelli ϵ_i indotti dalla variazione del campo esterno $\mathcal{H}$, può essere considerata come un "lavoro statistico".

Si noti la differenza con il caso del gas ideale. Nel gas ideale, in assenza di campi esterni, l'energia interna U corrisponde all'energia totale media e il lavoro è dovuto alla compressione meccanica, $dW = -p dV$.

Nel caso del sistema magnetico allo stato solido, consideriamo trascurabile il lavoro $-p dV$. È però essenziale la presenza del campo esterno $\mathcal{H}$ che dà origine all'energia potenziale $-\mathcal{H} M$, per cui l'energia totale, a norma della (18.38), non corrisponde all'energia interna U .

Nota: Nella (18.38) abbiamo espresso l'energia totale come somma dell'energia interna e dell'energia potenziale dovuta al campo esterno. Può essere utile confrontare il caso di un sistema magnetico con quello di un gas ideale soggetto al campo esterno di gravità, cui si è già accennato nel § 3.5.

Nel caso del gas ideale l'energia totale è $\langle E \rangle = U + mgh$, nel sistema magnetico è $\langle E \rangle =$

$U - \mathcal{B} M$.

Il differenziale dell'energia totale per il gas ideale è

$$\begin{aligned} d\langle E \rangle &= dU + d(mgh) \\ &= dU + mg dh \\ &= T dS - p' dV - mg dh + mg dh = T dS - p' dV \end{aligned}$$

dove p' è la pressione dell'ambiente esterno (corrispondente alla pressione p del gas se il campo gravitazionale è trascurabile).

Il differenziale dell'energia totale per il sistema magnetico è

$$\begin{aligned} d\langle E \rangle &= dU - d(\mathcal{H}M) \\ &= dU - \mathcal{H} dM - M d\mathcal{H} \\ &= T dS - p' dV \mathcal{H} dM - \mathcal{H} dM - M d\mathcal{H} = T dS - M d\mathcal{H}, \end{aligned}$$

dove si è tenuto conto che per un solido magnetico $dV \simeq 0$.

Le differenze tra i due casi sono sia il diverso effetto della pressione su un gas e su un solido, sia il fatto che il campo gravitazionale mg è costante mentre il campo magnetico $\mathcal{H}$ è variabile.

18.4.4 Processi termodinamici

Le considerazioni fatte sopra a proposito dell'entalpia magnetica e della relazione tra la sua variazione dH^* e le variazioni dei livelli ϵ_i e delle loro popolazioni n_i possono venire chiarite da alcuni esempi di semplici trasformazioni termodinamiche reversibili.

Ci occuperemo dei processi di magnetizzazione (e smagnetizzazione) adiabatica ed isoterma, che costituiscono le trasformazioni del ciclo di Carnot magnetico (Fig. 17.3), nonché del processo di riscaldamento a campo magnetico costante.

Magnetizzazione adiabatica reversibile

Consideriamo un sistema magnetico termicamente isolato e supponiamo che il campo magnetico esterno venga incrementato da un valore $\mathcal{H}_1$ ad un valore $\mathcal{H}_2 > \mathcal{H}_1$ mantenendo inalterata la pressione p .

Dalla (18.39), tenendo conto che $dS = 0$ e che $d\mathcal{H} > 0$, si ha che la variazione di entalpia magnetica è negativa

$$dH^* = -M d\mathcal{H} < 0 \quad (18.43)$$

Al § 17.3 abbiamo già visto, a partire da considerazioni puramente termodinamiche macroscopiche, che in un processo di magnetizzazione adiabatica reversibile a pressione costante la temperatura aumenta; infatti, dalla (17.57), tenendo conto che nelle sostanze paramagnetiche la suscettività diminuisce al crescere della temperatura, si ha

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}} \right)_{S_p} = -\mu_0 V \mathcal{H} \frac{T}{C_{p\mathcal{B}}} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_{p\mathcal{H}} > 0. \quad (18.44)$$

La situazione è raffigurata nella Fig. 18.8, a sinistra.

Consideriamo ora l'espressione di dH^* data dalla (18.40) con il vincolo che la prima sommatoria, corrispondente $T dS$, sia nulla:

$$dH^* \simeq \sum \langle n_i \rangle d\epsilon_i. \quad (18.45)$$

Nella magnetizzazione adiabatica, al crescere di $\mathcal{H}$ i livelli di energia si allontanano, ma le popolazioni dei singoli livelli rimangono invariate perché $dS = 0$ (Fig. 18.8, a destra); l'aumento del distanziamento dei livelli provoca però un allargamento della distribuzione delle popolazioni rispetto all'asse delle energie ϵ . È questo il significato statistico dell'aumento della temperatura per un sistema puramente magnetico.

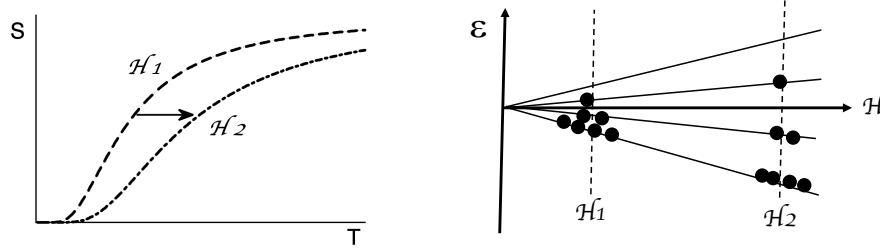


Figura 18.8: Magnetizzazione adiabatca reversibile. A sinistra il grafico entropia-temperatura (la freccia indica il verso della trasformazione). A destra una rappresentazione schematica dell'occupazione dei livelli di energia ϵ .

Magnetizzazione isoterma reversibile

Consideriamo ora un sistema magnetico immerso in un termostato alla temperatura costante T e supponiamo ancora che il campo magnetico esterno venga incrementato da un valore $\mathcal{H}_1$ ad un valore $\mathcal{H}_2 > \mathcal{H}_1$ mantenendo inalterata la pressione p .

Al § 17.3 abbiamo già visto, a partire da considerazioni puramente termodinamiche macroscopiche, che in un processo di magnetizzazione isoterma reversibile a pressione costante l'entropia diminuisce, per cui il sistema cede calore dQ all'ambiente circostante; infatti, dalla (17.51), tenendo conto che nelle sostanze paramagnetiche la suscettività diminuisce al crescere della temperatura, si ha

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{Tp} = \mu_0 V \mathcal{H} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{p\mathcal{H}} < 0. \quad (18.46)$$

La situazione è raffigurata nella Fig. 18.9, a sinistra.

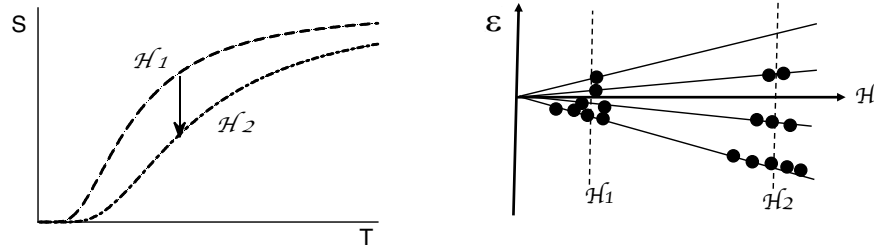


Figura 18.9: Magnetizzazione isoterma reversibile. A sinistra il grafico entropia-temperatura (la freccia indica il verso della trasformazione). A destra una rappresentazione schematica dell'occupazione dei livelli di energia ϵ .

Dalla (18.39), poiché $dS < 0$ e $d\mathcal{H} > 0$, si ha che la variazione di entalpia magnetica è anche in questo caso negativa:

$$dH^* = T dS - M d\mathcal{H} < 0. \quad (18.47)$$

Poiché $dS \neq 0$, nella (18.40) entrambi i termini a destra sono non nulli,

$$dH^* \simeq \sum \epsilon_i d\langle n_i \rangle + \sum \langle n_i \rangle d\epsilon_i. \quad (18.48)$$

L'aumento di campo magnetico $\mathcal{H}$ allarga i livelli di energia ϵ_i , la variazione di entropia modifica l'occupazione n_i dei diversi livelli. Il fatto che la temperatura T resta invariata si traduce nel fatto che la distribuzione delle popolazioni dei livelli resta invariata rispetto all'asse delle energie ϵ .

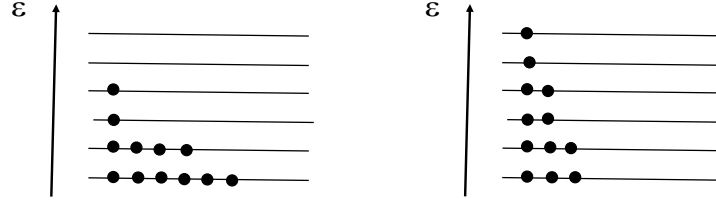


Figura 18.10: Rappresentazione schematica dell'occupazione dei livelli di energia ϵ nel caso del riscaldamento di un sistema magnetico a campo esterno $\mathcal{H}$ costante.

Riscaldamento a campo costante

È interessante a questo punto considerare anche il processo di riscaldamento di un sistema paramagnetico mantenendo costante il campo esterno $\mathcal{H}$ (oltre naturalmente alla pressione p).

In questo caso, poiché $d\mathcal{H} = 0$, la (18.39) si riduce a

$$dH^* \simeq T dS = dU - \mathcal{H} dM = dQ > 0. \quad (18.49)$$

Di fatto, quando abbiamo introdotto l'entalpia magnetica H^* al § 17.1, abbiamo osservato che la sua variazione corrisponde alla quantità di calore assorbita dal sistema in un processo a pressione p e campo $\mathcal{H}$ costanti.

Il riscaldamento a campo $\mathcal{H}$ costante provoca un aumento di entropia S e di temperatura T . La magnetizzazione M invece diminuisce (si riveda in proposito la Fig. 18.2). L'aumento della temperatura T a campo $\mathcal{B}$ costante provoca la riduzione dell'allineamento dei momenti magnetici atomici rispetto alla direzione del campo $\mathcal{H}$.

È interessante osservare anche che, poiché $d\mathcal{H} = 0$, i livelli di energia ϵ_i non subiscono variazioni, e la (18.40) si riduce a

$$dH^* \simeq \sum \epsilon_i d\langle n_i \rangle. \quad (18.50)$$

Solo le popolazioni dei livelli vengono modificate (Fig. 18.10). Ciò corrisponde ad un aumento della dispersione sia rispetto ai livelli (aumento di entropia S) sia rispetto all'asse delle energie (aumento di temperatura T).

Capitolo 19

Termodinamica delle basse temperature

La possibilità di realizzare temperature più basse della temperatura ambiente riveste notevole interesse sia scientifico che tecnologico.

Dal punto di vista scientifico, i primi tentativi di liquefare sostanze che normalmente si trovano allo stato gassoso risalgono alla fine del XVIII secolo, con lo scopo di approfondire la comprensione degli stati di aggregazione della materia.

Si sono poi progressivamente scoperte nuove proprietà della materia legate alle basse temperature, fino a mettere in luce fenomeni che si manifestano solo a temperature estremamente basse, quali la superconduttività e la superfluidità.

Dal punto di vista tecnologico, le prime applicazioni riguardano probabilmente il problema della conservazione dei cibi: risalgono alla seconda metà del XIX secolo le prime macchine frigorifere che hanno consentito la costruzione di carrozze ferroviarie e navi refrigerate.

Oggi l'utilizzo dell'azoto liquido e talora anche dell'elio liquido è familiare nell'industria alimentare, nella sanità e in molte applicazioni industriali.

In questo capitolo riassumeremo alcuni concetti basilari della criogenia, ossia dell'insieme di tecniche che consentono di ottenere temperature estremamente basse (§ 19.1). In particolare ci soffermeremo sulle tecniche basate sulle proprietà dei sali paramagnetici, che consentono di ottenere temperature molto inferiori ad 1 K (§ 19.2).

19.1 Fluidi criogenici e tecniche correlate

Per mantenere bassa la temperatura di un sistema, lo si pone a contatto con una sostanza refrigerante, in grado di mantenere costante un basso valore di temperatura.

Per temperature fino ad un minimo di circa 1 K le sostanze refrigeranti sono in genere gas liquefatti. Se il gas è mantenuto al suo punto di ebollizione, il calore che viene trasferito dal sistema da raffreddare al gas liquefatto causa la progressiva evaporazione del gas senza aumentarne la temperatura.

Per ottenere la liquefazione dei gas criogenici si utilizzano due tecniche, l'espansione adiabatica e l'effetto Joule-Thomson, talora implementate in serie.

È possibile raggiungere temperature inferiori alla temperatura di ebollizione del gas liquefatto pompando rapidamente i suoi vapori, fino a raggiungere la temperatura di solidificazione.

Nella Tabella 19.1 sono riassunte le proprietà di interesse dei principali fluidi criogenici. Particolarmente diffuso in vari ambiti (scientifico, medico, industriale) è l'azoto liquido alla temperatura di 77.3 K. Più costoso ed impiegato principalmente in campo scientifico è l'elio liquido alla temperatura di 4.2 K.

Nella colonna di destra della Tabella 19.1 sono indicate le principali tecniche utilizzate, che sono analizzate qui di seguito.

Tabella 19.1: Valori importanti di temperatura dei principali fluidi criogenici

Proprietà	Gas				Tecnica
	N ₂	H ₂	He ⁴	He ³	
$T_{\max, \text{inv}}$ (K)	621	202	40		espansione adiabatica ←
T di ebollizione (a 1 bar)	77.3	20.4	4.2		effetto Joule-Thomson ←
T di solidificazione (K)	63.1	14	—	—	pompaggio rapido di vapori
T minima (K)			$\simeq 1$	$\simeq 0.3$	← Metodi magnetici ↓

19.1.1 Espansione adiabatica reversibile

Un gas che subisce un'espansione adiabatica reversibile si raffredda. Per comprenderne il motivo, conviene riferirsi al § 10.2.

Riprendiamo dalla (10.8) l'espressione che lega l'entropia alla temperatura e alla pressione e la modifichiamo facendo uso della quarta equazione di Maxwell (7.45):

$$\begin{aligned}
 T dS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \\
 &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \\
 &= C_p dT - TV \beta dp.
 \end{aligned} \tag{19.1}$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo introdotto la capacità termica a pressione costante e il coefficiente di espansione termica di volume β (§ 9.3).

In un'espansione adiabatica reversibile, $dS = 0$ e $dp < 0$, per cui

$$dT = \frac{TV\beta}{C_p} dp < 0 \tag{19.2}$$

perché $C_p > 0$ sempre e $\beta > 0$ per un gas.

Un gas si raffredda se subisce una espansione adiabatica reversibile da una pressione più alta p_2 ad una più bassa p_1 ($a \rightarrow b$ in Fig. 19.1 a sinistra). Si può poi riportare il gas alla pressione p_2 mediante una compressione isoterma reversibile riducendo l'entropia ($b \rightarrow c$ in Fig. 19.1 a sinistra)

$$dS = -V \beta dp < 0 \tag{19.3}$$

A questo punto si può ripetere più volte la sequenza di espansione adiabatica e compressione isoterma, riducendo progressivamente la temperatura del gas.

Va notato che il processo diviene via via meno efficiente man mano che la temperatura cala. Infatti dalla (19.2) si ha che

$$\frac{dT}{dp} = \frac{TV\beta}{C_p} \simeq \frac{V}{C_p}, \tag{19.4}$$

dove l'ultima uguaglianza si riferisce al gas ideale, per il quale $\beta = 1/V$. Il volume V diminuisce quando la temperatura T diminuisce a pressione costante (nel nostro caso alle due pressioni di lavoro p_1 e p_2). Pertanto la (19.4) mostra che la variazione di temperatura per una data espansione adiabatica è via via più piccola man mano che la temperatura T e il volume V diminuiscono.

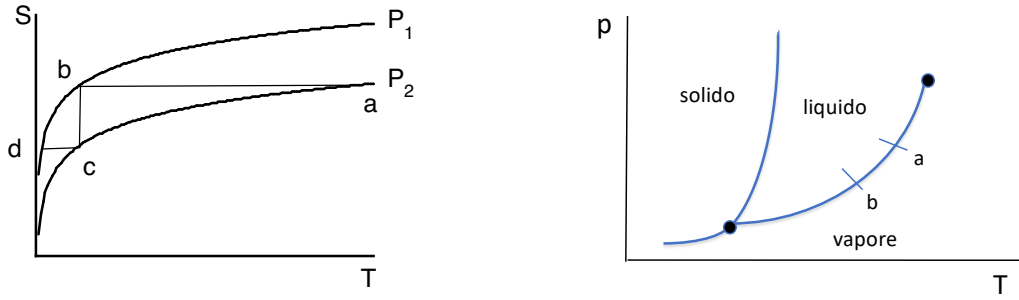


Figura 19.1: A sinistra: grafico entropia-temperatura relativo all'espansione adiabatica e alla compressione isoterma di un gas, con $p_2 > p_1$. A destra: la curva di coesistenza liquido-vapore nel diagramma di fase $T-p$ ha pendenza positiva; per quanto riguarda la fase solida, il diagramma di fase può essere molto diverso da quello della figura; in particolare, nel caso dell'elio la fase solida si può ottenere solo a pressioni superiori a 25 bar (Fig. 22.5).

Al diminuire della temperatura, inoltre, aumentano le difficoltà tecniche legate alla lubrificazione del sistema meccanico. Naturalmente, la reversibilità delle trasformazioni qui considerate è una condizione limite, che può solo essere approssimata nella pratica.

Una volta raggiunta la temperatura di inversione T_{inv} , è conveniente ricorrere a procedure basate sull'effetto Joule-Thomson.

19.1.2 Effetto Joule-Thomson

L'effetto Joule-Thomson, trattato nel § 10.5 nella Parte II, si ha quando un gas, contenuto in un recipiente adiabatico, viene forzato a passare attraverso un setto poroso o un foro sottile, mantenendo due pressioni costanti p_i e p_f ai due lati del setto poroso, con $p_i > p_f$ (Fig. 10.3).

Come si è visto al § 10.5, al di sotto della temperatura massima di inversione $T_{\text{max,inv}}$, che varia da gas a gas (Tabella 19.1), il coefficiente di Joule-Thomson è positivo

$$\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H > 0, \quad (19.5)$$

cosicché al di sotto di $T_{\text{max,inv}}$ l'espansione provoca sempre raffreddamento a qualsiasi pressione. Attraverso successivi passaggi attraverso il setto poroso o il foro sottile, si ottiene la liquefazione del gas.

19.1.3 Pompaggio rapido dei vapori

Il liquido criogenico può venire ulteriormente raffreddato al di sotto della sua temperatura di ebollizione pompando rapidamente il suo vapore.

In tal modo viene diminuita la tensione di vapore p_{vap} (§ 22.2) e, se viene mantenuto l'equilibrio liquido-vapore, viene ridotta anche la temperatura (passaggio da a a b nella Fig. 19.1, a destra).

Il limite inferiore è la temperatura di solidificazione. Fa eccezione l'elio, che può venire solidificato solo se sottoposto ad una pressione di almeno 25 bar (si veda il diagramma di fase dell' He^4 in Fig. 22.5). Il pompaggio rapido dei vapori di elio consente di raggiungere temperature dell'ordine di qualche decimo di kelvin.

Nota: Nella Tabella 19.1 compaiono i due isotopi stabili dell'elio, He^4 (nucleo con due protoni e due neutroni) ed He^3 (nucleo con due protoni ed un neutrone). L'isotopo 4 (He^4) è preponderante in natura. La frazione dell'isotopo 3 (He^3) in natura è di 1.37 ppm (parti per milione).

19.2 Raffreddamento per smagnetizzazione adiabatca

È possibile ottenere temperature inferiori al kelvin sfruttando le proprietà termodinamiche dei sistemi paramagnetici che abbiamo esplorato al § 18.4.

19.2.1 Smagnetizzazione adiabatca atomica

Consideriamo un sistema costituito da un sale paramagnetico, ad esempio $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Lo ione magnetico Fe è immerso in una matrice non magnetica costituita dagli altri elementi. Gli ioni Fe costituiscono quindi un sotto-sistema magnetico del sistema totale. La relativa diluizione degli ioni Fe garantisce che l'interazione magnetica tra di loro è molto debole.

Il processo di raffreddamento può essere descritto dalla seguente sequenza.

1. Poniamo il sistema costituito dal sale paramagnetico a contatto con un serbatoio di He liquido alla temperatura $T=1$ K. Il contatto termico tra sistema e serbatoio è garantito da un'intercapedine riempita di gas elio. Dopo un tempo sufficiente, il sistema raggiungerà l'equilibrio alla temperatura di 1 K.
2. Una volta raggiunto l'equilibrio a $T=1$ K, viene acceso un campo magnetico esterno $\mathcal{H}$. Gli spin degli ioni Fe si allineano con il campo magnetico e il sistema si magnetizza. Poiché il sistema è a contatto con il serbatoio a 1 K, si tratta di una *magnetizzazione isoterma*, in cui i livelli di energia magnetica si allontanano e l'entropia del sistema diminuisce (si rivedano l'eq. 17.52 e la Fig. 18.9).
3. Il sistema viene ora isolato rispetto al termostato a 1 K, ad esempio pompando via il gas dall'intercapedine di collegamento. A questo punto il campo magnetico esterno viene rimosso, $\mathcal{H} \rightarrow 0$. Poiché il sistema è ora termicamente isolato, si tratta di una *smagnetizzazione adiabatca*, in cui la temperatura del sotto-sistema magnetico viene ridotta (si rivedano l'eq. 17.58 e la Fig. 18.8, tenendo conto che ora il processo avviene in verso opposto).
Il sotto-sistema magnetico così raffreddato assorbe calore dalla parte rimanente del sistema, provocandone il raffreddamento globale.

Per mezzo della smagnetizzazione adiabatca degli spin atomici si sono raggiunte in laboratorio temperature dell'ordine del millikelvin (10^{-3} K). Il limite inferiore della tecnica è dovuto al fatto che a temperature sufficientemente basse non è possibile evitare l'interazione tra gli ioni magnetici, cosicché una magnetizzazione residua permane anche quando viene rimosso il campo magnetico esterno.

19.2.2 Smagnetizzazione adiabatca nucleare

Temperature inferiori al millikelvin sono state ottenute mediante la smagnetizzazione adiabatca di spin nucleari.

Si ricordi che il magnetone nucleare μ_N è molto più piccolo del magnetone di Bohr μ_B (§ 18.1): $\mu_N = \mu_B/1836$. Pertanto, a parità di campo esterno $\mathcal{H}$, i livelli di energia magnetica sono proporzionalmente molto più vicini.

Una volta raggiunta una temperatura intorno al millikelvin per mezzo della smagnetizzazione adiabatca degli spin atomici, è possibile abbassare ulteriormente la temperatura ripetendo la sequenza di magnetizzazione isoterma e smagnetizzazione adiabatca degli spin nucleari. Con questa procedura si è raggiunta in laboratorio la temperatura di 10^{-6} K.

Capitolo 20

Terzo Principio

La Termodinamica macroscopica classica si basa sui tre principi che sono stati presentati nella Parte I di questo libro: principio zero, primo principio, secondo principio. Anche l'impostazione assiomatica della Parte II fa riferimento, seppure in modo differente, agli stessi principi.

Esistono però alcuni fatti sperimentali che esulano dalla possibilità di essere derivati da questi tre principi.

Un esempio è il cosiddetto *paradosso di Gibbs* relativo al processo di mescolamento di gas ideali identici che abbiamo incontrato nel § 11.2, che trova soluzione solo nell'ambito della meccanica quantistica, che riserva un diverso trattamento alla statistica delle particelle distinguibili e indistinguibili (si veda l'ultima parte del § 16.4).

In questo capitolo ci occupiamo di un altro caso notevole, relativo al comportamento dei sistemi termodinamici a temperature molto basse, prossime allo zero assoluto. La crescenti difficoltà sperimentali incontrate man mano che viene abbassata la temperatura e le possibili incongruenze che nascerebbero se si potesse raggiungere lo zero assoluto hanno portato, in ambito macroscopico classico, all'introduzione di un nuovo principio, detto Terzo Principio, che nella formulazione originaria postula l'irraggiungibilità dello zero assoluto.

L'interpretazione statistica dell'entropia e la visione quantistica dei livelli di energia hanno in seguito consentito di comprendere meglio il comportamento dei sistemi alle basse temperature. Ne è nata una nuova formulazione del Terzo Principio, talora chiamata enunciato di Planck o anche teorema di Nernst, che in realtà non è più un postulato, ma un'affermazione conseguente alla statistica applicata ai sistemi quantistici.

In questo capitolo al § 20.1 considereremo le incongruenze che nascerebbero in Termodinamica se lo zero assoluto fosse effettivamente raggiunto. Introduciamo poi gli enunciati classici del Terzo Principio (§ 20.2 e 20.3). Concluderemo con la impostazione quantistica (§ 20.4) e le sue conseguenze.

20.1 Il problema dello zero assoluto

Le scale empiriche di temperatura (§ 2.3) non prevedono uno “zero assoluto”. I valori delle diverse scale sono puramente convenzionali: la scala Celsius, ad esempio, prevede valori sia positivi che negativi.

La temperatura del termometro a gas (§ 2.4) è invece positiva per definizione; il termometro a gas non può peraltro coprire tutti i possibili valori di temperatura; in particolare, a temperature sufficientemente basse qualsiasi gas liquefa e il termometro a gas diviene inutilizzabile; non ha quindi senso parlare di una temperatura zero per il termometro a gas.

Il concetto di “zero assoluto” nasce con la *temperatura termodinamica assoluta* T , introdotta come conseguenza del Secondo Principio e del teorema di Carnot (§ 4.3). I valori di temperatura termodinamica assoluta T sono definiti dal rapporto tra le quantità di calore Q scambiate sulle

due isoterme reversibili di un ciclo di Carnot:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (20.1)$$

Il rendimento di un ciclo motore di Carnot può essere espresso, secondo la (4.17), come

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}, \quad (20.2)$$

dove T_f e T_c sono le temperature rispettivamente del serbatoio freddo e del serbatoio caldo. Al diminuire della temperatura T_f del serbatoio freddo aumenta il rendimento η del motore di Carnot. In linea di principio non c'è limite inferiore alla temperatura termodinamica T , purché non negativa. È lecito chiedersi cosa succederebbe se la temperatura del serbatoio freddo si annullasse, cioè se $T_f = 0$, ammesso che tale situazione fosse sperimentalmente realizzabile.

Un valore $T_f = 0$ creerebbe difficoltà concettuali non indifferenti:

- a) per $T_f = 0$, come conseguenza della (20.1) sarebbe nullo il calore scambiato con il serbatoio freddo, $Q_f = 0$, per cui $|W| = |Q_c|$; in altri termini, il calore prelevato da un'unica sorgente sarebbe integralmente trasformato in lavoro, in contraddizione con l'enunciato di Kelvin del Secondo Principio; il rendimento del motore di Carnot (20.2) diverrebbe $\eta = 1$;
- b) per $T_f = 0$, poiché $Q_f = 0$, la trasformazione subita dal sistema termodinamico a contatto con il serbatoio freddo sarebbe contemporaneamente isoterma ($T_f = 0$) e adiabatica ($Q_f = 0$); essendo reversibile, dovrebbe essere quindi anche isoentropica.

Queste difficoltà concettuali sono evidentemente legate alla possibilità di raggiungere lo zero assoluto $T = 0$. Ma è realmente raggiungibile lo zero assoluto?

Il problema è stato affrontato in modo diverso con il passare del tempo.

20.2 Enunciato dell'irraggiungibilità

Per affrontare il problema della raggiungibilità dello zero assoluto è conveniente partire dalla formula (4.19) che esprime l'efficienza di un frigorifero che lavora tra due temperature T_f e T_c :

$$\omega_{\text{fri}} = \frac{|Q_{\text{in}}|}{|W_{\text{ass}}|} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}, \quad (20.3)$$

dove il segno = vale per un ciclo (reversibile) di Carnot.

L'efficienza ω_{fri} del frigorifero ideale di Carnot diminuisce man mano che diminuisce la temperatura T_f del sistema da raffreddare, l'efficienza di qualsiasi frigorifero reale è sicuramente minore.

L'esperienza pratica mostra peraltro che le diverse tecniche criogeniche introdotte al Cap. 19 comportano una diminuzione della temperatura T per frazioni sempre più piccole:

- liquefattori di gas (espansione adiabatica, effetto Joule-Thomson): $T_{\text{min}} \simeq 4.2 \text{ K}$
- pompaggio rapido dei vapori di elio liquido: $T_{\text{min}} \simeq 0.8 \text{ K}$
- smagnetizzazione adiabatica atomica: $T_{\text{min}} \simeq 10^{-3} \text{ K}$
- smagnetizzazione adiabatica nucleare: $T_{\text{min}} \simeq 10^{-6} \text{ K}$

Le crescenti difficoltà sperimentali per raggiungere temperature progressivamente più basse hanno portato il chimico W. Nernst all'inizio del Novecento ad enunciare il *postulato dell'irraggiungibilità*, che è stato assunto come un Terzo Principio della Termodinamica:

Lo zero assoluto è irraggiungibile con un numero finito di trasformazioni termodinamiche.

È bene a questo punto ricordare che la temperatura non è una grandezza misurabile direttamente, in quanto per la temperatura non è possibile definire un'operazione di addizione. La temperatura assoluta T è invece definita in termini di rapporti Q_1/Q_2 tra grandezze direttamente misurabili. Non ha quindi senso pensare ad una scala lineare delle temperature assolute nello stesso modo in cui si può pensare ad una scala delle lunghezze o delle masse: una uguale differenza ΔT ha un significato diverso per valori diversi di T .

La situazione può essere meglio compresa se si fa riferimento all'approccio statistico. Come abbiamo visto al Cap. 14, in Termodinamica statistica l'equilibrio termico è descritto dalla grandezza $\beta = 1/k_B T$, cioè dall'inverso della temperatura assoluta. Quando $T \rightarrow 0$, cioè quando ci si avvicina allo zero assoluto, $\beta \rightarrow \infty$. La grandezza β si presta meglio a comprendere le difficoltà di raggiungere lo zero assoluto.

20.3 Enunciato di Nernst-Simon

Considerazioni più approfondite sul comportamento dei sistemi termodinamici all'avvicinarsi dello zero assoluto ($T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty$) si ottengono se si considerano le variazioni ΔS di entropia per trasformazioni isoterme, indotte per esempio da variazioni di pressione p , di campo magnetico $\mathcal{H}$, etc.

Introduciamo l'argomento facendo alcuni esempi.

Esempio 1: Consideriamo le due forme allotropiche dello zolfo, che differiscono per la struttura cristallina:

a) la forma α ha struttura ortorombica ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);

b) la forma β ha struttura monoclinica ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ, \gamma \neq 120^\circ$).

È possibile misurare sperimentalmente la differenza di entropia $\Delta S_{\alpha\beta}$ tra le due fasi a temperatura T relativamente elevata.

È poi possibile calcolare le variazioni di entropia di ognuna delle due fasi nel passaggio da 0 K a T estrapolando a 0 K i calori specifici sperimentali con l'andamento previsto a basse temperature, $\propto T^3$:

$$\Delta S_\alpha(0 \rightarrow T) = \int_0^T c_p^\alpha \frac{dT}{T}; \quad \Delta S_\beta(0 \rightarrow T) = \int_0^T c_p^\beta \frac{dT}{T};$$

è quindi possibile estrapolare a 0 K la differenza di entropia tra le due forme allotropiche dello zolfo. Si trova che tale differenza è nulla:

$$\Delta S_{\alpha\beta}(T=0) = \Delta S_{\alpha\beta}(T \neq 0) + \int_0^T c_p^\alpha \frac{dT}{T} - \int_0^T c_p^\beta \frac{dT}{T} = 0.$$

Esempio 2: Consideriamo la compressione isoterma reversibile di un solido, indotta da una variazione di pressione $p_i \rightarrow p_f$. La variazione di entropia può essere calcolata, tenendo conto della relazione di Maxwell (7.45), come

$$(\Delta S)_T = \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Sperimentalmente si osserva che il coefficiente di espansione termica

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

tende a zero quando $T \rightarrow 0$.

Pertanto anche la variazione di entropia $(\Delta S)_{T=0} \rightarrow 0$ quando la compressione è eseguita a $T \rightarrow 0$.

Esempio 3: Consideriamo una reazione chimica isoterma ed isobara (§ 11.4). L'energia libera di Gibbs deve diminuire (eq. 11.51)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0.$$

Si osserva sperimentalmente che a basse temperature sono privilegiate le reazioni esotermiche; in altri termini, $T \Delta S$ è in genere piccolo rispetto a ΔH , per cui $\Delta G \simeq \Delta H$.

Questo comportamento suggerì a Walter Nernst (1864-1941) che il contributo entropico ΔS tendesse a diventare trascurabile a basse temperature.

Il tipo di considerazioni suggerite dagli esempi precedenti hanno portato all'enunciato di Nernst-Simon del Terzo Principio:

Per qualsiasi trasformazione isoterma reversibile di un sistema condensato si ha che $\Delta S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$.

20.3.1 Equivalenza dei due enunciati

Si può dimostrare che l'enunciato di Nernst-Simon e l'enunciato dell'irraggiungibilità sono equivalenti.

Allo scopo, possiamo riferirci al caso di un *sale paramagnetico*.

Consideriamo per prima cosa la variazione isoterma di entropia $(\Delta S)_T$ associata ad una variazione isoterma del campo magnetico $(\Delta \mathcal{H})_T$ e studiamo come tale variazione si comporta quando $T \rightarrow 0$. Vogliamo cioè calcolare

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathcal{H}_i) - S(T, \mathcal{H} = 0)] .$$

Per fare il calcolo, consideriamo due stati i ed f aventi la stessa entropia $S_i = S_f$ e diverse temperature T_i e T_f , corrispondenti ai campi magnetici rispettivamente $\mathcal{H}_i$ e $\mathcal{H}_f = 0$.

I valori di entropia $S_i(T_i)$ e $S_f(T_f)$ sono collegati ai valori a $T = 0$ da

$$S_i(T_i, \mathcal{H}_i) = S(T = 0, \mathcal{H}_i) + \int_0^{T_i} \frac{c_{\mathcal{H}_i}}{T} dT \quad (20.4)$$

$$S_f(T_f, \mathcal{H} = 0) = S(T = 0, \mathcal{H} = 0) + \int_0^{T_f} \frac{c_0}{T} dT \quad (20.5)$$

per cui, uguagliando i primi membri delle due equazioni,

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathcal{H}_i) - S(T, \mathcal{H} = 0)] = \int_0^{T_f} \frac{c_0}{T} dT - \int_0^{T_i} \frac{c_{\mathcal{H}_i}}{T} dT .$$

A questo punto possiamo verificare l'equivalenza dei due enunciati.

- a) Se fosse falso l'enunciato dell'irraggiungibilità, sarebbe possibile partire da una temperatura T_i ed arrivare ad una temperatura $T_f = 0$. Il primo integrale a sinistra sarebbe nullo, per cui

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, \mathcal{H}_i) - S(T, \mathcal{H} = 0)] < 0 ,$$

e sarebbe quindi falso anche l'enunciato di Nernst-Simon.

- b) Se fosse falso l'enunciato di Nernst-Simon, per cui la variazione di entropia non fosse nulla per $T \rightarrow 0$, esisterebbe una T_i tale che $T_f = 0$, quindi sarebbe falso l'enunciato dell'irraggiungibilità.

20.4 Enunciato di Planck

I due enunciati dell'irraggiungibilità e di Nernst-Simon si basano su osservazioni sperimentali macroscopiche.

Un'enunciazione più forte del Terzo Principio si basa su due sviluppi teorici, che abbiamo già preso in considerazione nella Parte III:

- 1) l'interpretazione statistica dell'entropia in termini del numero Ω di stati microscopici corrispondenti ad un determinato stato macroscopico di equilibrio di un sistema, che per un sistema isolato si traduce nella ben nota equazione di Boltzmann (13.9): $S = k_B \ln \Omega$;

- 2) lo sviluppo della meccanica quantistica, che prevede l'esistenza di livelli discreti di energia dei sistemi.

Tenendo conto di questi fatti, il Terzo Principio può essere enunciato in quella che viene chiamata la sua forma forte o anche l'enunciato di Planck:

L'entropia di una sostanza condensata pura che si trovi a $T = 0$ nello stato fondamentale non degenerato è nulla, $S = 0$.

L'enunciato di Planck è conseguenza della definizione statistica di entropia. Più in dettaglio:

- 1) per un sistema isolato $S = k_B \ln \Omega$, per cui nello stato fondamentale, ossia nello stato di minima energia,
 - 1a) se lo stato fondamentale è non degenero, $\Omega_0 = 1$ e $S = 0$;
 - 1b) se lo stato fondamentale ha degenerazione g_0 , $\Omega_0 = g_0$ e $S = k_B \ln g_0$;
- 2) per un sistema mantenuto a temperatura costante $S = -k_B \sum_i P_i \ln (P_i/g_i)$, dove g_i è la degenerazione del livello i -mo; nello stato fondamentale solo il termine corrispondente P_0 della sommatoria è diverso da zero, per cui
 - 2a) se lo stato fondamentale è non degenero, $P_0 = 1$, $g_0 = 1$ e $S = -k_B P_0 \ln P_0 = 0$;
 - 2b) se lo stato fondamentale ha degenerazione g_0 , $S = -k_B P_0 \ln (P_0/g_0) = k_B \ln g_0$.

Il "Terzo Principio" nella forma forte di Planck è quindi in realtà un teorema basato sulla definizione statistica di entropia e sui principi della meccanica quantistica.

È bene fare un paio di precisazioni:

1. L'eventuale degenerazione dello stato fondamentale è generalmente così piccola da poter essere trascurata rispetto alle variazioni di entropia indotte dall'aumento di temperatura.
2. Lo stato fondamentale cui si fa riferimento nell'enunciato di Planck dipende dai fenomeni fisici che si tengono in considerazione nel definire i livelli di energia del sistema. Cerchiamo di chiarire la situazione negli esempi seguenti.

Esempio 1: Consideriamo un cristallo perfetto e supponiamo che l'energia possa essere immagazzinata solo nei modi normali delle vibrazioni atomiche. Lo stato fondamentale, cioè lo stato di minima energia, corrisponde alla situazione in cui ad ogni modo normale corrisponde solo l'energia di punto zero, $\epsilon_i = \hbar\omega_i/2$. Tale situazione si verifica in un solo modo, per cui $\Omega = 1$ e $S = 0$.

Esempio 2: Il caso dell'esempio precedente diviene più complicato se si tiene conto degli eventuali spin atomici e nucleari. Come abbiamo visto al § 18.4, anche in assenza di campi magnetici esterni gli spin interagiscono debolmente con i campi cristallini e contribuiscono quindi ai livelli di energia del cristallo e alla sua entropia. Il contributo degli spin è rilevante a temperature più basse rispetto al contributo delle vibrazioni reticolari (si riveda ad esempio la parte destra della fig. 18.7) e il corrispondente stato fondamentale si realizza a temperature più basse.

In linea di principio, l'enunciato di Planck consente di attribuire un valore assoluto all'entropia S . All'atto pratico, tale possibilità si basa sulla non ovvia capacità di individuare tutti i possibili contributi all'energia del sistema, in modo da poter determinare con sicurezza lo stato fondamentale.

È quindi più corretto affermare che l'enunciato di Planck consente di calcolare un valore assoluto di riferimento dell'entropia in relazione ai valori di energia di cui si è in grado di tenere conto.

20.4.1 Enunciato di Planck e irraggiungibilità

Si può dimostrare che l'enunciato di Planck comporta l'irraggiungibilità dello zero assoluto con un numero finito di operazioni.

Se infatti si fa un grafico qualitativo dell'entropia S in funzione della temperatura T , si vede che due qualsiasi curve $S(T)$ (per esempio corrispondenti a due diversi valori del campo magnetizzante $\mathcal{H}$) per l'enunciato di Planck devono unirsi quando $T = 0$.

Ciò implica che è necessaria una sequenza infinita di adiabatiche e isoterme reversibili per poter raggiungere $T = 0$.

20.4.2 Conseguenze dell'enunciato di Planck

Equilibrio termodinamico

L'enunciato di Planck consente di dare una definizione operativa dell'equilibrio termodinamico alle basse temperature.

Consideriamo una sostanza allo stato gassoso, ad una temperatura T relativamente alta, per cui sia possibile calcolare l'entropia S in base a considerazioni puramente statistiche.

Riduciamo ora la temperatura estraendo calore e calcoliamo la variazione di entropia come $\Delta S = \int (dQ/T)$.

A norma dell'enunciato di Planck, ci si aspetta che $S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$, ossia allo stato fondamentale. Se ciò non succede, sono possibili tre situazioni:

1. Lo stato fondamentale è degenere; la degenerazione è comunque un numero piccolo e il corrispondente valore di entropia è piccolo.
2. Non si è raggiunta una temperatura sufficientemente bassa.
3. Alcuni gradi di libertà rimangono congelati anche per $T \rightarrow 0$ e il sistema non raggiunge l'equilibrio termodinamico. È il caso per esempio delle sostanze allo stato vetroso. Si parla allora di *entropia residua*.

Calori specifici dei solidi

Consideriamo l'espressione della capacità termica dei solidi a volume costante

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial (\ln T)} \right)_v$$

Calcoliamo ora la variazione di entropia da $T = 0$ a T_f :

$$\Delta S = S_f - S_0 = S_f = \int_0^{T_f} \frac{C_v}{T} dT$$

dove si è posto $S_0 = 0$ a norma dell'enunciato di Planck.

Affinché il valore di S_f resti finito è necessario che l'integrale resti finito; ciò è possibile solo se $C_v \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$.

Nota: In Fisica classica, dove vale il principio di equipartizione dell'energia, la capacità termica resterebbe finita anche per $T \rightarrow 0$ e $S \rightarrow -\infty$. Il corretto comportamento della capacità termica a basse temperature è un effetto puramente quantistico.

Capitolo 21

Temperature kelvin negative

In condizioni di equilibrio termodinamico la temperatura assoluta (misurata in kelvin) è definita non negativa (o addirittura positiva se si ammette l'irraggiungibilità dello zero assoluto).

Sembra quindi privo di senso parlare di temperature kelvin negative.

Tuttavia, come vedremo in questo capitolo, si può parlare di temperature kelvin negative per i sistemi ad un numero finito di livelli di energia quando i livelli di energia più alta sono più popolati dei livelli di energia più bassa. Si tratta di una situazione fuori equilibrio termodinamico, che però, se le interazioni del sistema con il suo ambiente sono sufficientemente lente, può durare abbastanza a lungo da giustificare la considerazione delle temperature negative.

Nel capitolo 18 abbiamo visto che l'energia potenziale magnetica di un sistema atomico comporta un numero finito di livelli. Nel caso dei sali paramagnetici (§18.4 e 19.2), lo scambio di energia tra i livelli magnetici degli ioni paramagnetici (in numero finito) ed i livelli vibrazionali dell'intero sistema (in numero illimitato) può essere così lento da poter considerare il sottosistema magnetico come quasi-isolato per un non trascurabile intervallo di tempo.

L'inversione di popolazione dei livelli di energia in uno stato di *quasi-equilibrio* può essere realizzato per un breve intervallo di tempo in sotto-sistemi magnetici, come vedremo meglio nel seguito di questo capitolo. Si tratta di un fenomeno che ha interesse più accademico che pratico, il cui studio può comunque consentire una migliore comprensione del significato statistico delle grandezze termodinamiche.

L'inversione di popolazione dei livelli di energia è un fenomeno di grande interesse pratico nel caso dei Laser (acronimo di "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation"). Nei laser, l'inversione di popolazione dei livelli di energia elettronica è necessaria per ottenere l'emissione di radiazione elettromagnetica. Per garantire un funzionamento continuo nel tempo, l'inversione di popolazione deve essere mantenuta costante. Il sistema deve quindi essere mantenuto in uno *stato stazionario di non equilibrio*. Nel seguito di questo capitolo non ci occuperemo dei sistemi laser. Degli stati stazionari di non equilibrio ci occuperemo nella Parte VI, dedicata alla Termodinamica dei processi irreversibili.

21.1 Significato di temperatura kelvin negativa

21.1.1 Temperatura termodinamica, un richiamo

Nella Termodinamica dei cicli (Parte I), la temperatura caratterizza lo stato di equilibrio termico tra due sistemi o tra le diverse parti di un sistema (§ 2.1). La temperatura termodinamica assoluta è definita, come conseguenza del teorema di Carnot (§ 4.3), da

$$T = T_{\text{rif}} \frac{Q}{Q_{\text{rif}}}, \quad (21.1)$$

dove T_{rif} è un valore di riferimento e Q e Q_{rif} sono quantità di calore scambiate in due trasformazioni isoterme reversibili collegate da due adiabatich reversibili (ciclo di Carnot).

Il valore di riferimento è stato scelto al punto triplo dell'acqua, $T_{\text{rif}} = 273.16$ K. La temperatura T non può assumere valori negativi in quanto è definita dal rapporto di due grandezze positive (le quantità di calore).

Nell'impostazione assiomatica (Parte II), le proprietà termodinamiche di un sistema allo stato di equilibrio sono contenute nella funzione $S(U, V, \dots)$ nella rappresentazione dell'entropia o nella funzione $U(S, V, \dots)$ nella rappresentazione dell'energia (Capitolo 5). La temperatura è definita dalla derivata

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (21.2)$$

Poiché l'entropia S è funzione crescente dell'energia U , la temperatura T è non negativa.

21.1.2 Statistica: sistemi a numero *illimitato* di livelli

Nella Termodinamica statistica (Parte III), un sistema termodinamico mantenuto a temperatura costante segue la distribuzione canonica (14.15), in cui l'equilibrio termico è descritto dal parametro $\beta = 1/k_B T$.

Anche nella statistica delle particelle (Cap. 16) l'equilibrio termico è descritto dal parametro $\beta = 1/k_B T$. In particolare, per particelle distinguibili e per particelle indistinguibili al limite classico, la distribuzione di Maxwell-Boltzmann (16.25) riproduce a livello di particella singola il formalismo della distribuzione canonica.

All'equilibrio il rapporto tra le popolazioni di due qualsiasi livelli è dato dal fattore di Boltzmann

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\beta(\epsilon_2 - \epsilon_1)}. \quad (21.3)$$

Un qualsiasi sistema reale possiede un numero illimitato di possibili livelli di energia ϵ_i .

Consideriamo ad esempio un sistema allo stato solido. I livelli di energia disponibili ai singoli atomi sono i livelli di energia vibrazionale. Quando l'energia media vibrazionale raggiunge un limite superiore corrispondente al punto di fusione, il solido fonde. Nuovi livelli di energia più elevata sono disponibili allo stato liquido e poi allo stato gassoso e poi allo stato di gas ionizzato, senza limite superiore.

Vediamo quali sono le conseguenze del segno della temperatura T (o equivalentemente del parametro β) sulla popolazione dei livelli di energia.

- Per temperature positive ($\beta > 0, T > 0$), quando $\epsilon_2 > \epsilon_1$ il fattore di Boltzmann mostra che $n_2 < n_1$: i livelli di energia maggiore sono meno popolati;
- Per eventuali temperature negative ($\beta < 0, T < 0$), quando $\epsilon_2 > \epsilon_1$ il fattore di Boltzmann comporta che $n_2 > n_1$: i livelli di energia maggiore sarebbero via via più popolati, cosicché un sistema con un numero illimitato di livelli dovrebbe possedere un'energia infinita.

Pertanto all'equilibrio deve essere $\beta > 0$, ovvero $T > 0$.

21.1.3 Statistica: sistemi a numero *finito* di livelli

Consideriamo ora cosa succede in un sistema con un numero finito di livelli di energia.

Per semplificare la trattazione consideriamo un sistema di N particelle per le quali siano disponibili solo due livelli di energia, come nel caso del sistema magnetico studiato al § 18.3. Siano ad esempio i due livelli $\epsilon_1 = -\epsilon$ e $\epsilon_2 = +\epsilon$.

Supponiamo che inizialmente $n_1 \gg n_2$, ossia che il livello superiore sia molto meno popolato di quello inferiore. Quando il rapporto $n_2/n_1 \rightarrow 0$, il fattore di Boltzmann è soddisfatto per $\beta \rightarrow \infty$, ossia per $T \rightarrow 0$.

Riscaldiamo ora il sistema, aumentando la sua energia senza che si modifichino i valori $\pm\epsilon$. La temperatura T progressivamente cresce (β diminuisce) e il livello superiore ϵ_2 progressivamente si popola.

La tendenza ad una uguale popolazione sui due livelli ($n_2 \rightarrow n_1$) corrisponde a $T \rightarrow \infty$, ossia $\beta \rightarrow 0$.

Se viene fornita ulteriore energia al sistema, il livello superiore assume una popolazione superiore al livello inferiore, $n_2 > n_1$. Questa situazione corrisponde a $\beta < 0$, ossia a $T < 0$.

Una temperatura kelvin negativa corrisponde quindi ad una inversione della popolazione dei livelli energetici. Questa situazione sarebbe però possibile solo se il sistema avesse due soli livelli (o comunque a numero finito di livelli). Nella realtà, qualsiasi sistema ha un numero illimitato di livelli di energia.

Se ammettiamo la possibilità di inversione delle popolazioni sui livelli di energia, la scala kelvin ha un comportamento singolare: quando le popolazioni sui due livelli sono uguali, la temperatura T passa in modo discontinuo dal valore $+\infty$ al valore $-\infty$.

Intuitivamente più comprensibile è l'andamento della scala β , in quanto $\beta = 0$ quando le popolazioni sono uguali e quindi si passa in modo più naturale dai valori positivi ai valori negativi.

21.2 Come realizzare temperature kelvin negative

Come abbiamo osservato più sopra, nessun sistema reale ha un numero finito di livelli di energia, per cui all'equilibrio la temperatura kelvin di qualsiasi sistema è sempre positiva.

È però possibile in taluni casi isolare sotto-sistemi con un numero finito di livelli (ad esempio sotto-sistemi costituiti da momenti magnetici atomici o nucleari) che sono comunque a contatto termico con sotto-sistemi a numero infinito di livelli (ad esempio relativi alle vibrazioni reticolari dei cristalli).

Se il tempo di rilassamento del primo sotto-sistema è molto breve rispetto al tempo di rilassamento tra i due sotto-sistemi (rilassamento spin-reticolo), è possibile realizzare una situazione di quasi-equilibrio per il primo sotto-sistema per un tempo paragonabile al tempo di rilassamento tra i due sottosistemi.

Esempio: Consideriamo un esempio particolarmente significativo. Gli spin nucleari di LiF costituiscono un sotto-sistema con un numero finito di livelli di energia. Il tempo di rilassamento interno al sottosistema è dell'ordine di 10^{-5} s. Il tempo di rilassamento spin-reticolo è di circa 2 minuti. Pertanto, per un intervallo di tempo dell'ordine del minuto il sotto-sistema degli spin nucleari può essere considerato in equilibrio rispetto al sistema globale.

Per fissare le idee, ci focalizziamo su un sistema magnetico a due livelli immerso in un campo esterno $\mathcal{H}$, cosicché ognuno degli N costituenti del sistema ha due livelli possibili di energia $\pm\epsilon$. Si riveda in proposito il § 18.3, dove abbiamo calcolato l'energia magnetica e l'entropia per temperature positive, trovando che

- a) Quando $T \rightarrow 0^+$, ossia $\beta \rightarrow +\infty$
l'energia magnetica tende al valore minimo $\langle E_m \rangle \rightarrow -N\epsilon$ (solo il livello inferiore è popolato)
l'entropia $S \rightarrow 0$ (un solo micro-stato è possibile)
- b) Quando $T \rightarrow +\infty$, ossia $\beta \rightarrow 0$
l'energia magnetica $\langle E_m \rangle \rightarrow 0$ (i due livelli sono ugualmente popolati)
l'entropia assume il valore massimo $S \rightarrow N k_B \ln 2$

Supponiamo che inizialmente il sistema sia in equilibrio ad una temperatura finita T .

Un'inversione di popolazione che dia origine ad un valore negativo di temperatura può essere ottenuta invertendo velocemente il verso del campo esterno $\mathcal{H}$, cosicché si invertano i segni dei due livelli di energia: il livello inferiore più popolato diventa il livello superiore e viceversa. Per un tempo sufficientemente breve rispetto al tempo di rilassamento spin-reticolo, quindi in condizioni di quasi-equilibrio, il livello di energia superiore rimane più popolato del livello di energia inferiore e la temperatura kelvin è negativa.

La condizione limite si ha quando solo il livello superiore è popolato, per cui

- c) Per $T \rightarrow 0^-$, ossia $\beta \rightarrow -\infty$
l'energia magnetica tende al valore massimo $\langle E_m \rangle \rightarrow +N\epsilon$
l'entropia $S \rightarrow 0$ (un solo micro-stato è possibile)

21.3 Temperature negative e termodinamica

Il concetto di temperatura kelvin negativa è stato introdotto nel §21.1 in base a considerazioni puramente statistiche. Si è visto che una temperatura negativa corrisponde all'inversione delle popolazioni di livelli di energia. Una tale condizione si può realizzare per un breve periodo di tempo in un sottosistema con un numero finito di livelli di energia, facente parte di un sistema più grande con un numero illimitato di livelli. In ogni caso, uno stato con temperatura negativa non è uno stato di equilibrio.

Ci si può chiedere se un sistema che si trovi in uno stato di temperatura negativa sia suscettibile di una descrizione in termini di Termodinamica macroscopica. In proposito, ci limitiamo qui a fare solo alcune considerazioni generali.

Il formalismo della Termodinamica che abbiamo sviluppato nelle Parti I e II si applica solo a sistemi in equilibrio. Sarebbe comunque possibile applicare il formalismo termodinamico ad uno stato di quasi-equilibrio a temperatura negativa, come fosse uno stato di equilibrio?

Nell'impostazione assiomatica della Termodinamica macroscopica abbiamo visto che per il postulato III (§5.3) l'entropia S è una funzione monotonamente crescente dell'energia interna U . Pertanto la temperatura, definita dalle (6.5) e (6.6)

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, \{n_i\}}, \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \{n_i\}}. \quad (21.4)$$

è necessariamente non negativa.

Uno stato di temperatura negativa, in cui l'entropia diminuisce al crescere dell'energia interna, non è compatibile con il postulato III dell'entropia.

In realtà, nell'esempio dei sottosistemi magnetici, l'energia media potenziale magnetica $\langle E_m \rangle$, i cui livelli subiscono l'inversione di popolazione, non contribuisce all'energia interna U . Come abbiamo visto in precedenza (§18.3), la funzione termodinamica più adatta al collegamento con l'approccio statistico è l'entalpia magnetica H^* , che corrisponde, a meno del termine pV , all'energia totale del sistema: $H^* = U + pV - \mathcal{H}M = E_{\text{tot}} + pV$. Il differenziale dell'entalpia magnetica è

$$dH^* = T dS + V dp - M d\mathcal{H} \quad (21.5)$$

per cui la temperatura T e il parametro β sono

$$T = \left(\frac{\partial H^*}{\partial S} \right)_{p\mathcal{H}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial H^*} \right)_{p\mathcal{H}}. \quad (21.6)$$

Se l'energia interna u e il prodotto pV non variano, si può porre, a meno di una costante additiva ininfluente, $H^* = -\mathcal{H}M$. Particolarmente significativo è il grafico di S in funzione di $H^* = -\mathcal{H}M$, con una forma a cupola. In corrispondenza dei valori massimo e minimo di H^* l'entropia $S = 0$ e quindi $\beta = \pm\infty$. Quando l'entalpia magnetica ha il valor medio $H^* = -\mathcal{H}M = 0$ l'entropia ha il valore massimo, per cui $\beta = 0$.

Parte V

Equilibri e transizioni di fase

Un'applicazione molto importante della Termodinamica riguarda l'inquadramento razionale sia delle condizioni di equilibrio tra diverse fasi di una sostanza che processi di transizione di fase.

Il Capitolo 22 è dedicato agli aspetti fenomenologici degli equilibri e delle transizioni di fase. Particolare attenzione è dedicata ai sistemi ad un componente: diagrammi di fase, transizione critica dei fluidi, fasi stabili e metastabili dei solidi. Vengono poi introdotte altre transizioni di fase (superionica, superfluida, ordine-disordine, ferromagnetica, ferroelettrica). Il capitolo si conclude con un cenno agli equilibri di fase nei sistemi a più componenti.

Nel Capitolo 23 vengono affrontati gli aspetti termodinamici degli equilibri e delle transizioni di fase. Viene evidenziato il ruolo della funzione di Gibbs. Vengono distinte le transizioni del primo ordine e le transizioni continue, caratterizzate da parametri d'ordine ed esponenti critici. Il capitolo si conclude con una sezione dedicata alla stabilità dell'equilibrio di fase.

Il Capitolo 24 è dedicato ad un'analisi dettagliata dell'equilibrio liquido-vapore, e include la presentazione della teoria di Van der Waals.

Il Capitolo 25 contiene una breve introduzione alla trattazione dei sistemi a molti componenti.

Il Capitolo 26 inizia con la distinzione tra solidi cristallini e solidi non cristallini, per poi concentrare l'attenzione sui vetri e sulla fenomenologia della transizione vetrosa e sui suoi aspetti termodinamici.

Capitolo 22

Fasi: aspetti fenomenologici

In questo capitolo definiremo i concetti di fase e di equilibrio di fase, e faremo una panoramica introduttiva dei diversi tipi di trasformazioni di fase che possono essere oggetto di trattazione termodinamica.

22.1 Introduzione

Con il termine “fase” si intende una regione macroscopica fisicamente omogenea di una sostanza, nettamente separata da altre eventuali regioni. Fasi diverse di un sistema termodinamico possono differire per il modo in cui si aggregano gli atomi (stato solido, liquido, gassoso), per il modo in cui diversi componenti si mescolano oppure per altre proprietà fisiche (magnetiche, elettriche, etc.)

Il significato del concetto di fase può essere chiarito concretamente facendo alcuni esempi.

Esempio 1: Consideriamo un recipiente chiuso contenente una certa quantità di acqua. Al di sopra dell’acqua è presente una miscela gassosa di aria e vapore acqueo. Il sistema è costituito da due fasi: l’acqua liquida e la miscela gassosa. Si noti che il gas presente in un sistema forma sempre una sola fase, perché tutti i gas componenti sono perfettamente miscibili.

Esempio 2: Versiamo nell’acqua dell’esempio precedente una quantità di alcool. Poiché l’alcool è perfettamente miscibile con l’acqua, abbiamo ancora due fasi: una fase liquida ed una fase gassosa.

Esempio 3: Versiamo ora nell’acqua del primo esempio qualche goccia di mercurio. Il mercurio non è miscibile con l’acqua. Siamo ora in presenza di tre fasi: due liquide (acqua e mercurio) e una gassosa. Si noti che la fase del mercurio può essere costituita da varie gocce separate disperse sul fondo del recipiente. Una fase non corrisponde necessariamente ad un’unica regione geometrica.

Esempio 4: Introduciamo ora nell’acqua del primo esempio un blocchetto di ghiaccio. Siamo ora in presenza di tre fasi: una solida, una liquida ed una gassosa. È tuttavia probabile che, se attendiamo un tempo sufficientemente lungo, la fase solida sparisca (il ghiaccio fonde). Le tre fasi iniziali non erano quindi in una situazione di equilibrio termodinamico.

L’ultimo esempio introduce il problema dell’equilibrio delle fasi e della trasformazione di una fase in un’altra.

È importante capire in quali condizioni (di pressione, temperatura, eventuali campi elettrico e magnetico, etc) si realizza una ben determinata fase di un sistema, oppure due o più fasi possono coesistere in equilibrio termodinamico.

Altrettanto importante è capire i meccanismi che sottostanno alla transizione da una fase ad un’altra.

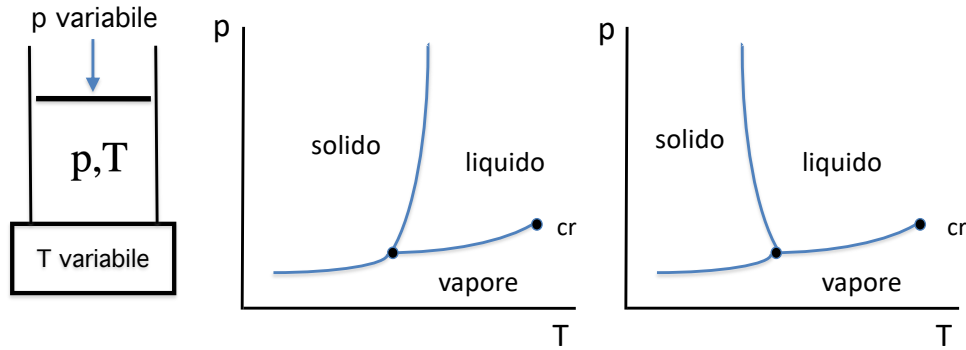


Figura 22.1: Rappresentazione schematica di diagrammi di fase (T, p) per un sistema ad un componente. Le tre regioni (fase solida, liquida, vapore) sono separate dalle curve di coesistenza. La curva di equilibrio liquido–solido può avere pendenza positiva (a sinistra), o, più raramente, negativa (a destra). Le tre curve di coesistenza si incontrano al punto triplo. La curva di coesistenza liquido–vapore si interrompe in corrispondenza del punto critico.

22.2 Sistemi a un componente: stati di aggregazione

Nei sistemi ad un solo componente, una volta nota la quantità totale di materia presente, lo stato termodinamico è interamente definito da due coordinate termodinamiche. In genere si scelgono temperatura e pressione, in quanto più facilmente controllabili in laboratorio e nella pratica quotidiana.

22.2.1 I diagrammi temperatura–pressione

Ad ogni valore di temperatura e pressione corrisponde uno stato di equilibrio; ad ogni stato di equilibrio corrisponde a sua volta una ben definita fase. Gli esempi più semplici di fasi sono dati dai diversi stati di aggregazione della materia, solido, liquido e gassoso.

Tali stati sono bene rappresentati nei diagrammi (T, p) , con T in ascissa e p in ordinata.

Nei diagrammi (T, p) , il piano è diviso in *regioni monofasiche*, ad esempio corrispondenti a diversi stati di aggregazione. Le diverse fasi si possono distinguere macroscopicamente in base a caratteristiche qualitative (i solidi hanno volume e forma propri, i liquidi hanno solo volume proprio, i gas non hanno né volume né forma propri) oppure quantitative (ad esempio il volume molare v e l'entropia molare s). Le diverse fasi si possono distinguere anche a livello microscopico, cioè in base al modo con cui si organizzano gli atomi, misurabile ad esempio mediante la diffrazione dei raggi X.

Le regioni monofasiche sono separate da *curve di coesistenza*, che individuano i valori (T, p) per i quali due diverse fasi coesistono all'equilibrio. Lungo le curve di coesistenza il sistema si presenta fisicamente separato in due regioni spaziali corrispondenti alle due fasi, con differenti valori di volume molare v ed entropia molare s .

Tre curve di coesistenza si incontrano in un *punto triplo*, che individua la coppia (T, p) per la quale tre diverse fasi coesistono in equilibrio. Al punto triplo, il sistema si presenta fisicamente separato in tre regioni spaziali corrispondenti alle tre fasi.

22.2.2 Gli equilibri solido–liquido–vapore

Per qualsiasi sostanza si individuano almeno tre regioni monofasiche corrispondenti ai tre stati di aggregazione solido, liquido e gassoso (Fig. 22.1). In realtà, lo stato solido può presentare diverse fasi differenti; ci occuperemo più avanti, al § 22.3, di questa ulteriore suddivisione del piano (T, p) . Studiamo ora le caratteristiche principali degli equilibri solido–liquido–vapore.

Esistono tre curve di coesistenza, che si incontrano in un *punto triplo* in cui i tre stati solido, liquido e gassoso coesistono all'equilibrio.

Le due curve di coesistenza *solido-gas* e *liquido-gas* hanno sempre pendenza positiva.

La curva di coesistenza *liquido-gas* inizia al punto triplo e termina in un *punto critico* (T_{cr}, p_{cr}). È possibile, scegliendo un cammino nel piano Tp che aggiri il punto critico, passare dallo stato liquido allo stato di vapore senza attraversare la curva di coesistenza, quindi senza discontinuità nel volume molare v e nell'entropia molare s ; liquido e gas possono essere considerati come differenti modificazioni di un'unica fase, la fase fluida.

In corrispondenza della curva di coesistenza liquido-gas il sistema si presenta fisicamente separato in due regioni (liquido e gas) con differenti valori di volume e entropia molari, v e s . Se ci si sposta lungo la curva di coesistenza verso destra, le differenze tra v e s del liquido e del gas progressivamente si riducono, annullandosi completamente al punto critico.

La modificazione gassosa della fase fluida viene chiamata vapore per $T < T_c$, cioè quando può coesistere con la modificazione liquida. Viene chiamata gas per $T > T_c$.

Si parla di fluido supercritico per gli stati con $p > p_c$ e $T > T_c$.

Il vapore in equilibrio con il suo liquido è detto vapore saturo, e la curva di coesistenza è detta curva di saturazione.

La curva di coesistenza *solido-liquido* può avere pendenza sia positiva che negativa:

- a) per la gran parte delle sostanze, la curva ha pendenza positiva (Fig. 22.1 a sinistra): come vedremo al Cap. 23, sono sostanze che fondendo si dilatano;
- b) per alcune poche sostanze, la curva ha pendenza negativa (Fig. 22.1 a destra); come vedremo al Cap. 23, sono sostanze che fondendo si espandono; il caso più tipico è l'acqua, altri esempi sono Bi, Sb, Ge.

Temperatura e pressione dei punti tripli e dei punti critici di alcune sostanze sono riportati in Tabella 22.1.

Esempi

Esempio 1: Consideriamo l'azoto, N_2 (Fig. 22.2, a sinistra). Dalla Tabella 22.1 vediamo che la temperatura critica è $T_c = 126.3\text{ K}$, inferiore alla temperatura ambiente. L'azoto è perciò un gas. Non è possibile liquefare o solidificare l'azoto mantenendolo a temperatura ambiente e facendo solo variare la pressione. Viceversa, se si mantiene l'azoto a pressione ambiente, è possibile passare alla fase liquida e alla fase solida riducendo progressivamente la temperatura. La pressione del punto triplo è inferiore alla pressione ambiente (1.013 bar).

Esempio 2: Consideriamo ora il biossido di carbonio (anidride carbonica) CO_2 (Fig. 22.2, a destra). Dalla Tabella 22.1 vediamo che la temperatura critica è $T_c = 304\text{ K}$, inferiore alla temperatura ambiente. Anche il biossido di carbonio è perciò un gas, e non è possibile liquefarlo a temperatura ambiente facendo solo variare la pressione. Si osservi ora che la pressione del punto triplo, 5.17 bar, è più alta della pressione ambiente; ciò significa che a pressione ambiente non è possibile avere la fase liquida: si ha la diretta trasformazione da gas a solido e viceversa; per tale motivo la fase solida del biossido di carbonio è talora chiamata "ghiaccio secco". È utile ricordare che la curva di coesistenza liquido-solido ha pendenza positiva, come nel grafico di Fig. 22.1 a sinistra.

Esempio 3: Consideriamo infine l'acqua H_2O (Fig. 22.4, a sinistra). Dalla Tabella 22.1 vediamo che la temperatura critica è $T_c = 674.4\text{ K}$, superiore alla temperatura ambiente. La fase gassosa dell'acqua è perciò un vapore. La pressione del punto triplo è inferiore alla pressione ambiente (1.013 bar); se si mantiene l'acqua a pressione ambiente, è possibile passare alla fase liquida e alla fase solida riducendo progressivamente la temperatura. È utile ricordare che la curva di coesistenza liquido-solido ha pendenza negativa, come nel grafico di Fig. 22.1 a destra.

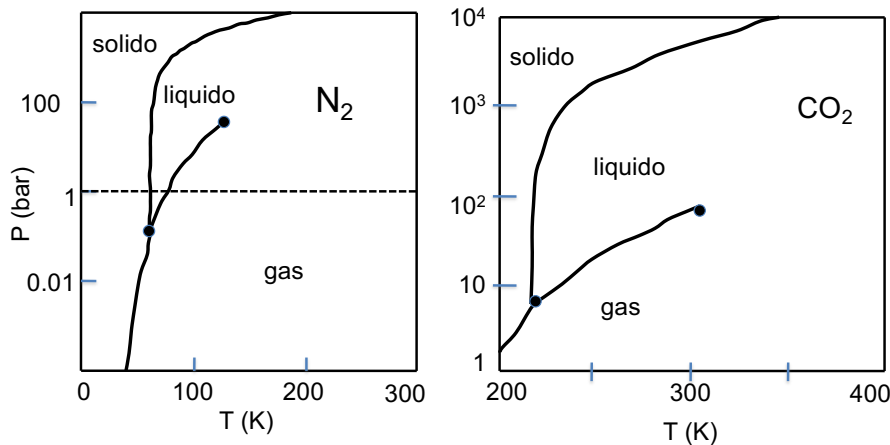


Figura 22.2: Diagrammi di fase dell’azoto N_2 (a sinistra) e del biossido di carbonio CO_2 (a destra).

Tabella 22.1: Temperatura e pressione del punto triplo e del punto critico di alcune sostanze.

	Punto triplo		Punto critico	
	T (K)	p (bar)	T (K)	p (bar)
N_2 (azoto)	63.18	0.125	126.3	33.9
CO_2 (biossido di carbonio)	216.55	5.17	304.	74.
H_2O (acqua)	273.16	0.061	647.4	220.

Nomenclatura delle transizioni solido–liquido–vapore

Le transizioni tra i diversi stati di aggregazione della materia vengono generalmente indicate con una terminologia ben assestata, che è stata schematizzata nella Tabella 22.2. Per completezza, nella tabella si è indicato anche un quarto stato possibile di aggregazione, il gas ionizzato o plasma.

In un diagramma (T, p) tracciamo la retta orizzontale corrispondente alla pressione atmosferica $p = 1.013$ bar. L’intersezione della retta con la curva di equilibrio solido–liquido è detta punto di fusione. L’intersezione della retta con la curva di equilibrio liquido–vapore è detta punto di ebollizione.

22.2.3 La transizione critica dei fluidi

Come abbiamo già osservato, la curva di coesistenza liquido–vapore si interrompe bruscamente al punto critico (Fig. 22.1). È utile approfondire il comportamento dei fluidi in prossimità del

Tabella 22.2: Nomenclatura delle transizioni di fase solido–liquido–gas (incluso lo stato di plasma). La prima colonna indica lo stato di partenza, la prima riga indica lo stato di arrivo.

	Solido	Liquido	Gas	Plasma
Solido	solido-solido	fusione	sublimazione	
Liquido	solidificazione	liquido-liquido	evaporazione	
Gas	deposizione	liquefazione		ionizzazione
Plasma			ricombinazione	

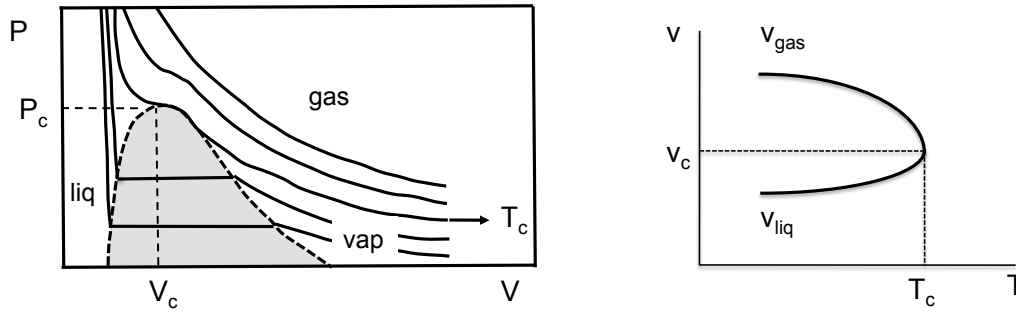


Figura 22.3: A sinistra: isoterme nel piano pV ; la zona grigia corrisponde alla coesistenza del liquido con il vapore saturo. A destra: volumi molari della fase liquida v_{liq} e della fase vapore v_{vap} in funzione della temperatura per un sistema con volume molare totale uguale al volume critico v_c .

punto critico, in quanto presenta caratteristiche molto importanti, comuni ad altri fenomeni che incontreremo più avanti.

Consideriamo un punto qualsiasi sulla curva di coesistenza liquido–vapore: il sistema si presenta fisicamente separato in due regioni (liquido e vapore) con differenti valori di volume e entropia molari, v e s . Il mutuo rapporto di quantità delle due modificazioni, liquido e vapore, può cambiare per assorbimento o cessione di calore senza che vengano modificati temperatura e pressione; il sistema può trovarsi anche tutto liquido oppure tutto vapore, con differenti valori di volume molare, v_l e v_g , ed entropia molare, s_l e s_g .

Al punto critico le differenze tra le due modificazioni liquido e vapore si annullano. In corrispondenza dei valori critici di temperatura e pressione T_{cr} e p_{cr} il sistema assume un ben definito valore di volume molare v_{cr} .

La situazione può essere chiarita per mezzo del grafico di Andrews, che riporta le curve isoterme nel piano (Vp) (Fig. 22.3 a sinistra). I punti sulla curva di coesistenza nel grafico (Tp) corrispondono ai tratti orizzontali delle isoterme di Andrews nella regione racchiusa dalla curva a campana tratteggiata.

Consideriamo ora un sistema vincolato ad avere un volume molare uguale al volume critico v_{cr} (linea tratteggiata verticale nella Fig. 22.3 a sinistra). Aumentiamo la temperatura spostandoci lungo la curva di coesistenza liquido–vapore verso destra nel grafico (Tp) , ovvero verticalmente verso l'alto nel grafico (Vp) . Le differenze tra volume molare del liquido e del vapore, v_l e v_g , e tra entropia molare del liquido e del vapore, s_l e s_g , progressivamente si riducono, e diventano nulle al punto critico (Fig. 22.3 a destra).

Al punto critico si verifica una transizione di fase, tra una situazione in cui coesistono due diverse modificazioni della fase fluida ad una situazione in cui la fase fluida è indifferenziata. La transizione critica avviene senza discontinuità nel volume e nell'entropia molari. È utile fare un grafico dell'andamento in funzione della temperatura, della densità della modificazione liquida e della modificazione vapore al di sotto della temperatura critica. La differenza $\rho_l - \rho_g$ si riduce progressivamente al crescere della temperatura e si annulla per $T = T_c$.

La transizione critica può essere vista come una transizione da una situazione più ordinata (due regioni distinte, liquido e vapore) ad una più disordinata (una sola regione indistinta). La differenza $\rho_l - \rho_g$ viene pertanto chiamata “parametro d'ordine” della transizione.

22.3 Fasi solide

Nel precedente § 22.2 ci siamo occupati delle relazioni tra i tre stati di aggregazione, solido, liquido e gassoso. Focalizziamo ora meglio l'attenzione sullo stato solido. Molte sostanze allo stato solido possono avere strutture cristalline diverse in diverse regioni del piano (T, p) ; in altri termini, possono esistere diverse fasi solide. Il fenomeno è noto come poli-morfismo o allotropia. Lo studio

delle diverse fasi solide non è sperimentalmente facile, in particolare alle alte pressioni, e alcuni diagrammi di fase sono solo parzialmente noti.

Esempio 1: L'acqua allo stato solido (ghiaccio) presenta un elevato numero di fasi cristalline, che vengono individuate con un numero romano. Alcune di queste fasi sono indicate nel diagramma di Fig. 22.4 a sinistra. La struttura a bassa pressione è detta ghiaccio I. Ad oggi, sono state identificate 14 diverse fasi, da ghiaccio I a ghiaccio XIV.

Esempio 2: Lo stagno (50–Sn) presenta due forme allotropiche alla pressione ambiente:

1. per $T < 13.2^\circ\text{C}$ la forma stabile è lo stagno α , o stagno grigio: densità $\rho = 5.769 \text{ g/cm}^3$, elettricamente isolante, fragile, con la struttura cubica del diamante;
2. per $T > 13.2^\circ\text{C}$ la forma stabile è lo stagno β , o stagno bianco: $\rho = 7.265 \text{ g/cm}^3$, metallico, malleabile, con struttura tetragonale ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Le due forme allotropiche differiscono per volume molare e per struttura cristallina. A pressioni elevate, dell'ordine di qualche chilobar, sono state identificate altre due forme allotropiche, denominate δ e γ .

Esempio 3: Un caso particolarmente interessante è rappresentato dal carbonio (6–C). Il carbonio presenta due fasi cristalline, la grafite e il diamante, termodinamicamente stabili in regioni diverse del piano (T, p) (Fig. 22.4, a destra) e dotate di proprietà fisiche molto differenti.

- a) A pressioni relativamente basse, inferiori a qualche decina di chilobar, la fase termodinamicamente stabile del carbonio è la grafite. Nella grafite gli atomi di carbonio si legano in modo forte (legami covalenti) a formare un reticolo planare di anelli esagonali benzenici. I piani così formati si dispongono parallelamente e sono legati debolmente tra loro (legami di Van der Waals). La grafite ha quindi una struttura lamellare, facilmente sfaldabile (è il motivo per cui la si usa nelle matite). La grafite è un buon conduttore elettrico. Recentemente sono divenute oggetto di studio le proprietà meccaniche ed elettriche delle singole strutture planari di carbonio, dette “grafene”
- b) A pressioni elevate, la fase termodinamicamente stabile del carbonio è il diamante: gli atomi si legano fortemente tra loro (legami covalenti) in una struttura tridimensionale isotropa; ogni atomo è legato a quattro primi vicini disposti ai vertici di un tetraedro. Il diamante ha elevata durezza ed è un buon isolante elettrico.

Il polimorfismo è generalmente considerato caratteristica peculiare dei solidi cristallini. Recentemente si è avuta evidenza sperimentale che anche alcuni liquidi, o in genere sostanze amorfe, cioè prive di ordine cristallino, possono presentare differenti fasi quando sono sottoposti ad elevate pressioni. Si parla in tale caso di “poli-amorfismo”.

Poiché nei liquidi e negli amorfi non c'è comunque ordine cristallino a lungo raggio, le differenze tra le diverse fasi riguardano l'ordine a corto o a medio raggio; può ad esempio variare il numero di coordinazione, cioè il numero medio di atomi primi vicini.

22.4 Fasi metastabili e sistemi fuori equilibrio

I diagrammi di fase individuano le regioni del piano (T, p) in cui le differenti possibili fasi sono in equilibrio termodinamico. Come si determina operativamente se un sistema è in equilibrio termodinamico? Come vedremo meglio al Capitolo 23, la fase di equilibrio stabile per una determinata coppia di valori (T, p) è quella che presenta il valore minimo dell'energia libera di Gibbs G .

Nella realtà alcuni sistemi possono assumere e mantenere anche indefinitamente nel tempo stati che non corrispondono al minimo della funzione di Gibbs. Si può trattare di fasi metastabili, cioè stati di equilibrio che corrispondono ad un minimo relativo ma non assoluto della funzione di Gibbs, oppure anche di stati lontani dall'equilibrio termodinamico.

Esempio 1: Un esempio classico è il carbonio, le cui due fasi, grafite e diamante, sono già state considerate più sopra. Come mostra la Fig. 22.4 (a destra), la fase termodinamicamente stabile del carbonio a temperatura e pressione ambiente è la grafite. Tuttavia è ben noto che è possibile

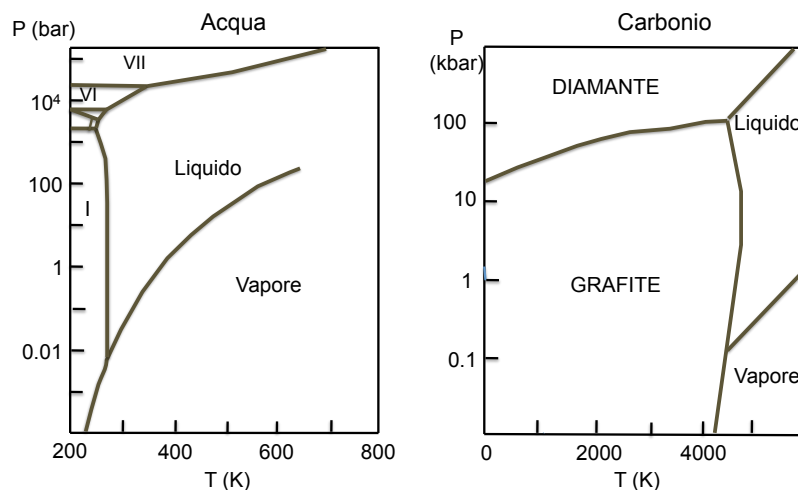


Figura 22.4: Esempi di polimorfismo delle fasi solide. A sinistra l'acqua: le diverse fasi solide sono contrassegnate da numeri romani. A destra il carbonio; il diagramma è approssimato, ma mette bene in luce la differenza tra le fasi del diamante e della grafite.

trovare e mantenere in condizioni ambientali standard anche la forma del diamante, nonostante la funzione di Gibbs del diamante abbia un valore superiore alla funzione di Gibbs della grafite. La fase del diamante si è formata in natura in condizioni geologiche di elevate pressioni ed è rimasta poi congelata anche a pressioni più basse, in una condizione di equilibrio metastabile. La transizione alla fase stabile, la grafite, potrebbe avvenire solo mediante un riaggiustamento della struttura atomica, che richiederebbe il superamento di una elevata barriera di energia potenziale; si tratta infatti di rompere legami covalenti relativamente forti per ricrearne altri di forma differente.

Esempio 2: Un altro esempio interessante è fornito dallo stagno. Come abbiamo visto, la fase termodinamicamente stabile a pressione e temperatura ambiente è lo stagno bianco (β). Tuttavia, al di sotto di 13.2°C la fase stabile è lo stagno grigio (α). Se la fase β viene raffreddata al di sotto di 13.2°C , si avrà una lenta conversione alla fase α , un fenomeno noto come peste dello stagno che viene favorito da impurità di alluminio e zinco presenti nel metallo: per impedire questa trasformazione vengono aggiunte allo stagno puro piccole quantità di antimonio e bismuto che riescono a bloccare la cinetica di trasformazione.

Questi esempi mettono in evidenza l'importanza degli aspetti cinetici a livello microscopico nel raggiungimento dell'equilibrio termodinamico dei solidi. Nei gas e nei liquidi le fasi instabili sono poco durevoli, a causa della elevata mobilità delle molecole. Nei solidi le fasi metastabili o instabili possono invece durare a lungo nel tempo.

Una famiglia di materiali molto interessanti è rappresentata dai vetri, o più in generale dai materiali non-cristallini solidi, la cui struttura è bloccata in una situazione di non equilibrio termodinamico a causa della elevata viscosità. I vetri si formano quando un liquido è raffreddato in modo sufficientemente veloce da impedire la formazione di una struttura cristallina regolare. La velocità di raffreddamento dipende dal tipo di sostanza: nei sistemi dotati di legami covalenti, unità strutturali relativamente rigide formate da pochi atomi si formano già nel liquido, e richiedono un tempo relativamente lungo per riorientarsi e ricollegarsi a formare una struttura cristallina a lungo raggio; nei metalli invece il legame tra primi vicini non è direzionale, e la struttura cristallina si forma velocemente.

Ad esempio, l'ossido di boro B_2O_3 si trova quasi unicamente allo stato vetroso; le unità strutturali sono triangoli con al centro il boro e l'ossigeno ai vertici; i triangoli a loro volta si organizzano in anelli disposti a caso nello spazio. La forma cristallina del B_2O_3 può essere ottenuta con difficoltà,

sottoponendo il vetro ad un lungo periodo di riscaldamento: l'alta temperatura favorisce la cinetica del riaggiustamento delle unità strutturali.

All'estremo opposto si trovano i metalli. Vetri metallici si possono ottenere solo sotto forma di leghe a due o più componenti e mediante raffreddamenti veloci, talora dell'ordine delle centinaia o migliaia di Kelvin al secondo. La presenza di più specie atomiche nella lega rende più lenta la cinetica e favorisce la formazione del vetro.

Va infine ricordato che negli ultimi anni si sono progressivamente affermate le tecniche di produzione di materiali solidi mediante deposizione atomo per atomo di una o più sostanze su un opportuno substrato. Tali tecniche possono dare origine a sistemi in situazioni di non equilibrio se la temperatura del substrato di deposizione è sufficientemente bassa da bloccare gli atomi nella posizione del substrato su cui sono casualmente arrivati, impedendo il raggiungimento di un ordine cristallino.

Quando invece la temperatura del substrato è sufficientemente elevata e si forma un film monocristallino, si parla di crescita epitassiale.

22.5 Sistemi a un componente: altre transizioni di fase

Nella trattazione precedente abbiamo considerato gli equilibri e le transizioni di fase in relazione alla struttura atomica, cioè al modo in cui gli atomi si aggregano tra di loro.

Esistono però anche altri tipi di equilibri e transizioni di fase che coinvolgono altre proprietà fisiche, elettriche, magnetiche, etc. Talora le variazioni di queste ulteriori proprietà fisiche si accompagnano comunque a variazioni strutturali, in altri casi la struttura geometrica a livello atomico resta invariata.

Qui sotto presenteremo in modo molto sintetico alcuni esempi significativi.

Si noti che molte delle transizioni di fase che vedremo sono studiate in funzione della temperatura a pressione costante (la pressione ambiente). Solo raramente si sono studiati anche gli effetti di pressione.

Si noti anche che in molti casi è necessario tenere in conto proprietà elettriche, magnetiche, di viscosità, etc. che richiedono l'introduzione di nuove coordinate termodinamiche rispetto a temperatura e pressione.

22.5.1 La transizione superionica

La conducibilità elettrica dovuta al movimento degli ioni (positivi e negativi) è ben nota nei liquidi, in particolare nei sali fusi. Esistono tuttavia anche alcuni cristalli che al di sopra di una certa temperatura presentano conducibilità elettrica dovuta al movimento di ioni. L'esempio probabilmente più importante è rappresentato dallo ioduro d'argento (AgI).

Al di sotto della temperatura $T = 410\text{ K}$ l'AgI si trova nella fase β non conduttrice: la struttura cristallina è di tipo esagonale (struttura della wurtzite), ogni atomo di iodio è circondato da 4 atomi di argento e viceversa.

Al di sopra di $T = 410\text{ K}$ l'AgI si trova nella fase α , in cui gli ioni iodio I^- costituiscono un reticolo cristallino a simmetria cubica a corpo centrato, mentre gli ioni Ag^+ sono dotati di elevata mobilità e possono dare origine ad una corrente elettrica di intensità paragonabile a quella del sale fuso. Per questo motivo, l'AgI in fase α è detto conduttore "superionico".

La transizione superionica dell'AgI a $T = 410\text{ K}$ è caratterizzata sia dalla brusca variazione delle proprietà di conduzione elettrica, sia dalla brusca variazione di struttura cristallina, con variazione discontinua del volume molare v e dell'entropia molare s .

22.5.2 La transizione superfluida dell'elio liquido

Il diagramma di fase dell'elio (isotopo 4) nel piano (T, p) è differente da quello delle altre sostanze (Fig. 22.5). Non esiste un punto triplo solido-liquido-vapore. Per solidificare l'elio è necessario

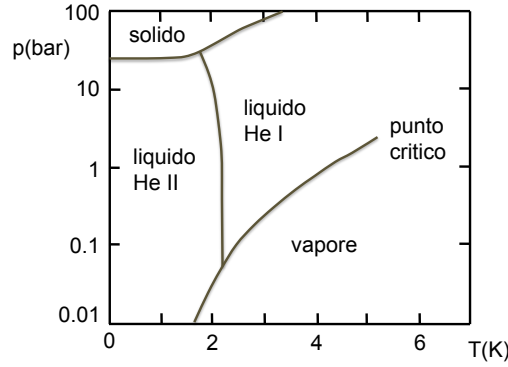


Figura 22.5: Diagramma di fase dell'He (isotopo 4).

applicare una pressione di almeno 25 bar; a pressioni così elevate non c'è fase vapore. Fase solida e fase vapore non possono mai coesistere.

L'impossibilità di solidificare l'elio 4 a pressione ordinaria è dovuto al fatto che l'energia di punto zero, legata alle vibrazioni atomiche, è maggiore dell'energia di legame (dell'ordine di 0.001 eV), dovuta alle deboli forze di Van der Waals.

Ci interessa qui soprattutto osservare che esistono due fasi liquide, denominate rispettivamente He I e He II. La fase He II di bassa temperatura è detta superfluida, ed è caratterizzata da valori estremamente bassi di viscosità, oltre che da altre peculiari proprietà, tra le quali l'espansione termica negativa e una conducibilità termica molto elevata. Varie altre proprietà inusuali rendono l'elio superfluido oggetto di grande interesse scientifico.

Anche la transizione tra la fase I e la fase II superfluida dell'elio liquido, come la transizione critica nei fluidi normali, avviene senza discontinuità nel volume molare e nell'entropia molare.

Il diagramma di fase della Fig. 22.5 evidenzia la presenza di due punti tripli.

22.5.3 La transizioni ordine-disordine nella lega CuZn

Gli ottoni sono leghe Cu–Zn con varie possibili composizioni (Fig. 22.6). Fissiamo qui l'attenzione sulla composizione stechiometrica CuZn (50% rame, 50% zinco). Non è una composizione di interesse pratico, ma presenta una caratteristica fisica particolarmente importante per la classificazione delle transizioni di fase.

La struttura cristallografica della lega stechiometrica CuZn è cubica a corpo centrato, formata dall'interpenetrazione di due sottoreticoli cubici semplici: ogni punto del sottoreticolo A è al centro di un cubo del sottoreticolo B.

A temperature molto basse ognuno dei due sottoreticoli è occupato da atomi di specie diversa: il sottoreticolo A da atomi di rame, il sottoreticolo B da atomi di zinco (Fig. 22.6, a sinistra). Al crescere della temperatura i due sottoreticoli si disordinano progressivamente, atomi di rame possono occupare siti del sottoreticolo B ed atomi di zinco possono occupare siti del sottoreticolo A. Alla temperatura $T_c = 733$ K il cristallo è completamente disordinato, e per $T > T_c$ un generico sito di ognuno dei due sottoreticoli ha uguale probabilità di essere occupato da un atomo di rame o da un atomo di zinco (Fig. 22.6, a destra).

La transizione di fase viene detta *ordine-disordine*. Si noti la somiglianza con la transizione critica dei fluidi. La redistribuzione degli atomi a partire dalla fase perfettamente ordinata a bassa temperatura alla fase perfettamente disordinata per $T \geq T_c$ avviene in modo graduale, senza brusche variazioni. Anche in questo caso è possibile definire un “parametro d'ordine” che si annulla progressivamente man mano che la temperatura di transizione viene raggiunta dal basso. Si scelga uno dei due sotto-reticoli, e siano w_{Cu} e w_{Zn} rispettivamente i numeri di atomi di rame e di zinco presenti nel sottoreticolo. Il parametro d'ordine è

$$\eta = \frac{|w_{\text{Cu}} - w_{\text{Zn}}|}{w_{\text{Cu}} + w_{\text{Zn}}} \quad (22.1)$$

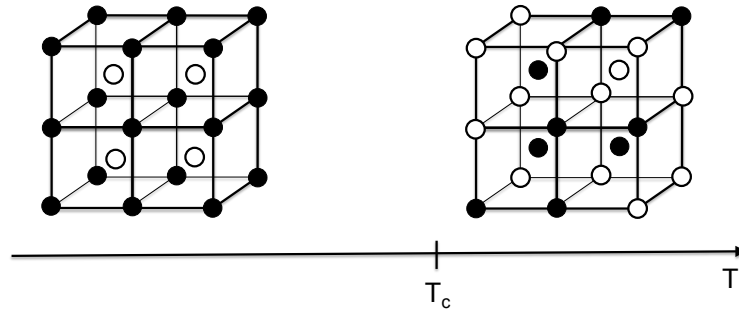


Figura 22.6: Transizione ordine-disordine nella lega CuZn. I pallini bianchi e neri rappresentano le due specie atomiche.

Al di sopra della temperatura di transizione la probabilità di trovare rame è uguale alla probabilità di trovare zinco, per cui $\eta = 0$. A temperature sufficientemente basse tutti i punti del sottoreticolo saranno occupati da una sola specie atomica, e $\eta \rightarrow 1$.

22.5.4 La transizione ferromagnetica

Nel Capitolo 4 abbiamo introdotto i materiali *paramagnetici*, i quali, se immersi in un campo magnetico esterno, presentano una magnetizzazione proporzionale al campo stesso. La magnetizzazione è dovuta all'effetto di orientazione di dipoli magnetici permanenti di dimensioni atomiche o molecolari già presenti nel materiale.

I materiali *ferromagnetici* possono presentare magnetizzazione permanente, cioè indipendente dalla presenza di un campo magnetico esterno. In assenza di campo magnetico esterno, il sistema si divide in tante regioni geometriche, i domini magnetici, ciascuna caratterizzata dall'orientazione dei dipoli magnetici elementari in una determinata direzione.

Senza entrare nei dettagli del fenomeno e della sua origine fisica, ci limitiamo qui a considerare solo alcuni aspetti rilevanti dal punto di vista termodinamico. Per fissare le idee, supponiamo che la magnetizzazione spontanea possa avvenire solo nei due versi (*up* e *down*) di una ben definita direzione. Supponiamo anche che non ci sia campo magnetico esterno.

A bassa temperatura ogni dominio è fortemente magnetizzato in uno dei due versi; l'inversione del verso di magnetizzazione rappresenta una transizione di fase dalle caratteristiche simili alla transizione tra due diversi stati di aggregazione; la variazione del verso di magnetizzazione sostituisce qui la variazione del volume molare; nel caso del ferromagnetismo non c'è però variazione di entropia. Al crescere della temperatura la magnetizzazione dei domini si riduce progressivamente, e alla temperatura T_c , detta temperatura di Curie, si annulla del tutto. Per $T > T_c$ il sistema è paramagnetico, cioè può magnetizzarsi solo per applicazione di un campo magnetico esterno. La transizione di fase da ferromagnetismo a paramagnetismo avviene alla temperatura T_c in modo continuo, senza brusche variazioni. La transizione ferro-para magnetica è simile alla transizione critica dei fluidi: il parametro d'ordine è il modulo della magnetizzazione in campo nullo.

Ferro (Fe) e cobalto (Co) sono due materiali ferromagnetici; le loro temperature di Curie sono rispettivamente $T_c = 1043 \text{ K}$ e $T_c = 1388 \text{ K}$.

22.5.5 La transizione ferroelettrica

Alcuni materiali presentano polarizzazione elettrica permanente al di sotto di una temperatura T_c , mentre sono non polarizzati al di sopra di T_c . Per analogia con il caso del ferromagnetismo, questi materiali sono chiamati ferroelettrici.

Il prototipo dei materiali ferroelettrici è il titanato di bario, BaTiO_3 . Ad alta temperatura, $T > T_c$, BaTiO_3 , come molti altri ferroelettrici, ha la struttura cubica della perovskite (Fig. 22.7); lo ione Ti^{4+} è circondato da un ottaedro regolare di sei ioni O^{2-} ; a loro volta gli ioni ossigeno occupano i

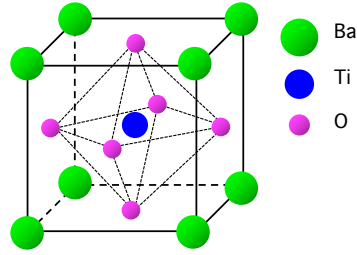


Figura 22.7: Struttura cristallina del titanato di bario BaTiO_3 .

centri delle facce di un cubo ai cui vertici stanno gli ioni Ba. In questa configurazione il sistema non presenta momento di dipolo elettrico.

A bassa temperatura, $T \ll T_c$, lo ione Ti^{4+} è traslato rispetto alla gabbia degli ioni O^{2-} , dando origine ad un momento di dipolo elettrico locale; lo spostamento degli ioni titanio riduce la simmetria del cristallo da cubica a tetragonale, e fa assumere al materiale un momento di dipolo elettrico permanente.

Al crescere della temperatura lo spostamento dello ione Ti^{4+} rispetto al centro della gabbia degli ioni O^{2-} si riduce progressivamente, fino ad annullarsi completamente alla temperatura $T_c = 120^\circ\text{C}$. Anche la transizione ferroelettrica è simile alla transizione critica dei fluidi; il parametro d'ordine è la polarizzazione elettrica.

22.6 Sistemi a più componenti

Un campo molto vasto di interesse scientifico e tecnologico è rappresentato dagli equilibri di fase di sistemi costituiti da due o più componenti. Oltre alla temperatura e alla pressione, lo stato termodinamico è definito anche dalle percentuali molari dei diversi componenti. Si tratta di vedere se e come i diversi componenti si mescolano e si organizzano, al variare non solo della temperatura e della pressione, ma anche dei loro rapporti di quantità.

La rappresentazione grafica diviene più complessa che nel caso di sistemi ad un solo componente. Per sistemi a due componenti, ad esempio, sono frequenti i grafici che riportano in ascissa la percentuale di uno dei due componenti e in ordinata la temperatura, supponendo costante la pressione al valore ambientale (Fig. 22.8 a destra).

Vediamo qui un caso particolarmente semplice, una miscela fluida a due componenti. Torneremo in modo più completo sull'argomento nel Cap. 25.

Miscela fluide binarie

Consideriamo una miscela di due componenti A e B allo stato fluido (tipicamente liquido). La composizione della miscela è individuata dalla frazione molare di uno dei due componenti, ad esempio $x_A = n_A/n$; ovviamente $x_B = 1 - x_A$.

Se le forze di interazione tra le coppie $A - B$, $A - A$ e $B - B$ sono uguali, la miscela viene detta *miscela ideale*. Per una miscela fluida ideale la variazione della funzione di Gibbs dovuta al mescolamento ha la stessa espressione (11.23) dei gas ideali, che abbiamo introdotto al § 11.2:

$$\Delta G = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) < 0. \quad (22.2)$$

Il mescolamento riduce l'energia libera di Gibbs.

Le *miscele reali* sono formate da molecole per le quali le interazioni $A - A$, $A - B$ e $B - B$ sono differenti. Ciò comporta che il contributo entalpico ΔH alla variazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ possa essere significativo. In particolare, se il mescolamento provoca variazioni grandi e positive dell'entalpia (perché la forza di attrazione delle coppie $A - B$ è significativamente più debole della forza di attrazione delle coppie $A - A$ o $B - B$) la variazione della funzione di Gibbs può essere positiva, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$, per temperature sufficientemente basse. In tal caso il

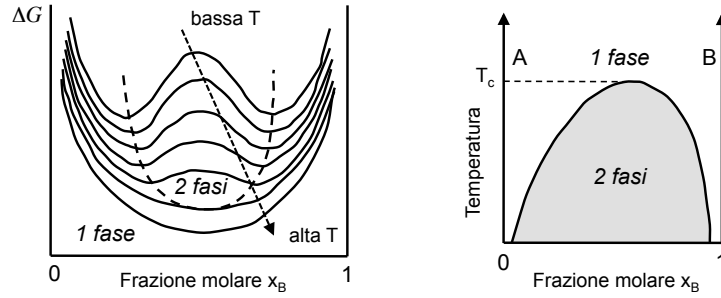


Figura 22.8: Miscela fluida binaria AB con contributo positivo di entalpia di mescolamento. A sinistra: variazione della funzione di Gibbs ΔG in funzione della composizione a varie temperature (temperature basse in alto, temperature alte in basso); la curva tratteggiata isola la regione bifasica. A destra: diagramma di fase (xT) a pressione costante; regioni monofasica ($P=1$) e bifasica ($P=2$).

mescolamento è energeticamente sfavorito. In taluni casi il mescolamento può essere caratterizzato anche da una variazione di entropia negativa (dovuta all'organizzazione molecolare).

Questo tipo di comportamento è visualizzato dal grafico dell'energia libera di Gibbs dovuta al mescolamento ΔG in funzione della concentrazione x_A (Fig. 22.8 a sinistra). Ad alte temperature il grafico ha sempre la concavità verso l'alto. Per temperature sufficientemente basse la curva $G(x_A)$ presenta due minimi in corrispondenza di due valori x_A^α e x_A^β . In questo caso, nell'intervallo intermedio $x_A^\alpha < x_A < x_A^\beta$ la funzione G presenta un massimo. Per la miscela è più conveniente energeticamente, nell'intervallo $x_A^\alpha < x_A < x_A^\beta$, dividersi in due fasi distinte, una ricca in A, l'altra ricca in B.

Il diagramma di fase corrispondente (Fig. 22.8 a destra) mostra due regioni. Al di fuori della curva a cupola si ha una sola fase omogenea. Al disotto della curva a cupola il sistema si divide in due fasi, una ricca in A, l'altra ricca in B.

È interessante osservare la somiglianza tra la coesistenza delle due fasi fluide nella miscela AB qui considerata e la coesistenza di liquido e vapore lungo la linea di coesistenza delle sostanze pure. Anche in questo caso, al crescere della temperatura la larghezza dell'intervallo $x_A^\alpha < x_A < x_A^\beta$ si riduce progressivamente, fino ad annullarsi alla temperatura critica T_c , in corrispondenza di una composizione critica.

È un altro esempio di fenomeno critico, caratterizzato da un parametro d'ordine

$$\eta = x_A^\alpha - x_A^\beta. \quad (22.3)$$

Capitolo 23

Aspetti termodinamici di equilibri e transizioni di fase

In questo capitolo affronteremo vari aspetti relativi alla descrizione termodinamica degli equilibri e delle transizioni di fase.

Il ruolo fondamentale della funzione di Gibbs per caratterizzare l'equilibrio tra le diverse fasi di una sostanza messo in luce nel § 23.1. Il problema della possibilità di coesistenza di due o più fasi per sistemi a uno o più componenti è risolto nel § 23.2 dalla regola delle fasi di Gibbs.

Gli effetti di temperatura e pressione sugli equilibri di fase sono affrontati nel § 23.3, dove viene introdotta l'equazione di Clausius–Clapeyron ed è studiata la sua applicazione agli equilibri liquido–solido e liquido–vapore.

Il § 23.4 è dedicato alla classificazione delle transizioni di fase: vengono distinte le transizioni del primo ordine dalle transizioni continue, queste ultime caratterizzate dai parametri d'ordine e dagli esponenti critici.

Il Capitolo si conclude al § 23.5 con le considerazioni sul rapporto tra la stabilità dell'equilibrio termodinamico e le transizioni di fase, distinguendo le transizioni del primo ordine e le transizioni continue.

23.1 Equilibri di fase e funzione di Gibbs

Le coordinate indipendenti utili per descrivere gli equilibri di fase solido–liquido–gas sono la temperatura e la pressione. Il potenziale termodinamico più adatto è pertanto la funzione di Gibbs $G(T, P, \{n_i\})$.

23.1.1 Equilibri di fase e potenziali chimici

Come abbiamo visto al § 8.4, la condizione di equilibrio per un sistema mantenuto a temperatura T e pressione p costanti è

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0, \quad (23.1)$$

dove $\mu_i = g_i$ sono i potenziali chimici dei costituenti, che corrispondono alle funzioni di Gibbs molari.

Se consideriamo l'equilibrio tra diverse fasi $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ di una medesima sostanza in un sistema chiuso, la (23.1) diviene

$$dG = \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta + \mu_\gamma dn_\gamma + \dots = 0. \quad (23.2)$$

Le variazioni dn_i non sono indipendenti, perché il numero totale di moli della sostanza non cambia in seguito a variazioni di fase, cosicché

$$\sum_i dn_i = 0. \quad (23.3)$$

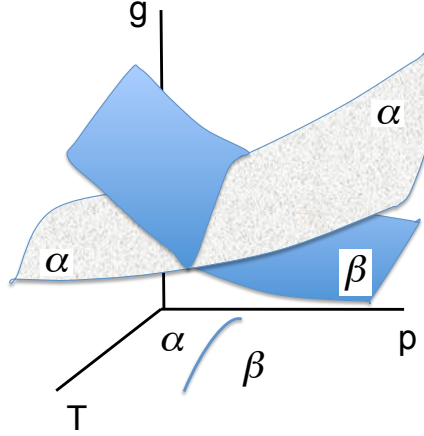


Figura 23.1: Rappresentazione schematica di due superfici g_α e g_β relative a due fasi α e β nello spazio tridimensionale (T, p, g) e loro proiezione nel piano (T, p) . Le due superfici si intersecano in una curva di coesistenza.

Il problema di minimo (23.2) vincolato dalla (23.3) può essere risolto con il metodo generale dei moltiplicatori di Lagrange:

$$\sum_i \mu_i dn_i + \xi \sum_i dn_i = \sum_i (\mu_i - \xi) dn_i = 0, \quad (23.4)$$

dove ξ è il moltiplicatore di Lagrange. Poiché ora le variazioni dn_i nella (23.4) sono indipendenti, e quindi arbitrarie, la (23.4) è soddisfatta per

$$\mu_i = \xi \quad (\forall i). \quad (23.5)$$

In altri termini, all'equilibrio i potenziali chimici di tutte le fasi presenti sono uguali:

$$\boxed{\mu_\alpha = \mu_\beta = \mu_\gamma = \dots} \quad \text{ovvero} \quad \boxed{g_\alpha = g_\beta = g_\gamma = \dots} \quad (23.6)$$

Nel seguito, riferendoci ad una singola fase, useremo indifferentemente il simbolo del potenziale chimico μ o della funzione di Gibbs molare $g = G/n$.

Nota: Si noti che nel caso delle reazioni chimiche (Capitolo 11) la (23.1) è sempre vera, ma la (23.3) non è verificata.

23.1.2 Diagrammi di fase e funzione di Gibbs

Le proprietà termodinamiche di un sistema ad un componente sono descrivibili mediante un grafico tridimensionale i cui tre assi riportano i valori di temperatura T , pressione p e funzione di Gibbs molare g (Fig. 23.1).

In linea di principio, ad ogni fase ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) del sistema si può associare una funzione $g(T, p)$. In corrispondenza, avremo per ogni fase una superficie nello spazio (T, p, g) : $g_\alpha(T, p)$, $g_\beta(T, p)$, $g_\gamma(T, p)$, etc. Il calcolo esatto delle funzioni $g(T, p)$ non è sempre semplice, e non ce ne occuperemo qui; come vedremo, è sufficiente considerare gli andamenti qualitativi per ottenere informazioni significative. Per ogni valore di temperatura e pressione (T, p) , la fase termodinamicamente stabile è caratterizzata dal valore più basso della funzione di Gibbs molare (potenziale chimico) $\mu(T, p) = g(T, p)$.

Per semplificare i disegni, è pratica comune proiettare le superfici $g(T, p)$ sul piano (T, p) , ottenendo i grafici del tipo di quelli di Fig. 22.1. Le diverse zone corrispondono a regioni in cui la funzione $g(T, p)$ di una data fase è minore delle funzioni $g(T, p)$ delle altre fasi. Le linee di coesistenza sono la proiezione delle intersezioni tra diverse superfici $g(T, p)$: in corrispondenza si ha $g_\alpha = g_\beta$. Al punto triplo $g_\alpha = g_\beta = g_\gamma$.

Vogliamo ora studiare alcune proprietà generali della funzione $g(T, p)$. Preliminarmente, ricordiamo che per un sistema chiuso ad un solo componente vale la forma differenziale

$$dg = -s dT + v dp. \quad (23.7)$$

23.1.3 Dipendenza della funzione di Gibbs dalla temperatura

Fissiamo un valore di pressione p e studiamo la dipendenza della funzione di Gibbs molare g dalla temperatura T , partendo dalla fase solida per finire alla fase gassosa (Fig. 23.2, in alto a sinistra). Per ogni fase possiamo determinare alcune caratteristiche generali della funzione $g(T)$ (Fig. 23.2, in alto al centro). A partire dalla forma differenziale (23.1) possiamo calcolare le derivate prima e seconda di g rispetto a T :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0. \quad (23.8)$$

La definizione statistica di entropia assicura che il valore di s è positivo. La curva $g(T)$ a pressione costante ha quindi pendenza negativa e concavità rivolta verso il basso per tutte le fasi. Il valore assoluto della pendenza è dato dall'entropia molare s , e cresce al crescere della temperatura all'interno di ogni fase.

Nei punti di coesistenza di due fasi α e β le due curve $g_\alpha(T)$ e $g_\beta(T)$ si incontrano: la funzione di Gibbs molare g è continua, $g_\alpha = g_\beta$. La sua derivata prima, cioè l'entropia molare, varia in modo discontinuo, perché le diverse fasi hanno entropie molari differenti nei punti di equilibrio: $s_{\text{sol}} < s_{\text{liq}}$ e $s_{\text{liq}} < s_{\text{gas}}$.

È utile a questo punto fare il grafico dell'entropia molare s in funzione di T (Fig. 23.2, in alto a destra). All'interno di ogni fase, l'entropia molare s cresce con la temperatura T ; la sua derivata prima rispetto alla temperatura corrisponde a c_p/T , dove c_p è il calore specifico a pressione costante.

Calore latente

Nei punti di equilibrio tra due fasi l'entropia molare subisce un variazione discontinua Δs , cui corrisponde una divergenza della derivata prima, cioè del calore specifico.

La variazione finita di entropia moltiplicata per la temperatura è l'entalpia molare della trasformazione di fase, $\Delta h_{\text{tra}} = T\Delta s$, spesso chiamata *calore latente della trasformazione*. Il calore latente di una trasformazione è calore scambiato dal sistema con il suo ambiente senza che il sistema modifichi la sua temperatura. Lo scambio di calore a temperatura costante corrisponde ad una divergenza del calore specifico.

Esempio: Per fondere un solido e trasformarlo in liquido senza modificarne la temperatura è necessario fornire energia sotto forma di calore per trasformare i legami fra gli atomi.

23.1.4 Dipendenza della funzione di Gibbs dalla pressione

Fissiamo ora un valore di temperatura T e studiamo la dipendenza della funzione di Gibbs molare g dalla pressione p . Per fissare le idee, consideriamo un sistema in cui la curva di coesistenza solido-liquido ha pendenza positiva; partiamo dalla fase gassosa a bassa pressione per finire alla fase solida ad alta pressione (Fig. 23.2, in basso a sinistra).

Per ogni fase possiamo determinare alcune caratteristiche generali della funzione $g(p)$ (Fig. 23.2, in basso al centro). A partire dalla forma differenziale (23.7) possiamo calcolare le derivate prima e seconda di g rispetto a p :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v\chi_T < 0. \quad (23.9)$$

La curva $g(p)$ a temperatura costante ha quindi pendenza positiva e concavità rivolta verso il basso per tutte le fasi. La pendenza è data dal volume molare v , e diminuisce al crescere della pressione all'interno di ogni fase.

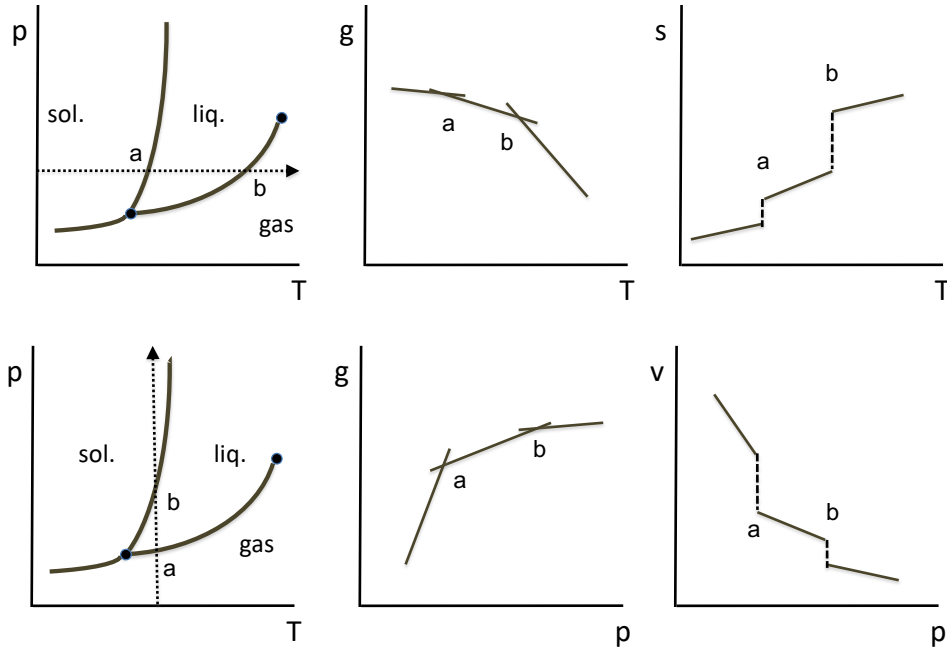


Figura 23.2: Funzione di Gibbs molare g e transizioni di fase. A sinistra i grafici (T, p) . Al centro la dipendenza di g dalla temperatura (in alto) e dalla pressione (in basso). A destra dipendenza dell'entropia molare dalla temperatura (in alto) e dipendenza del volume molare dalla pressione (in basso).

Nei punti di equilibrio tra due diverse fasi, la funzione di Gibbs molare g è continua, $g_\alpha = g_\beta$; la derivata prima, cioè il volume molare, varia in modo discontinuo, $v_{\text{gas}} > v_{\text{liq}}$ e $v_{\text{liq}} > v_{\text{sol}}$.

È utile a questo punto fare il grafico del volume molare v in funzione di T (Fig. 23.2, in basso a destra). All'interno di ogni fase, v diminuisce al crescere di p : la derivata corrisponde a $-v\chi_T$. Alle transizioni di fase si ha una variazione discontinua Δv : di conseguenza, la compressibilità isoterma χ_T diverge.

(?) Si studi il caso in cui la curva di coesistenza solido-liquido ha pendenza negativa (ad esempio l'acqua).

23.2 Regola delle fasi di Gibbs

Come abbiamo visto, il diagramma di fase di una sostanza pura (un solo componente) è caratterizzato da regioni monofasiche, linee di coesistenza bi-fasiche e punti tripli. Ci si può chiedere: è possibile che esistano regioni estese di coesistenza di due o più fasi, oppure linee di coesistenza di tre fasi oppure punti quadrupli? Il problema può essere generalizzato al caso di sistemi a più componenti (si rivedano gli esempi del § 22.6).

Una risposta generale al problema è data dalla regola delle fasi di Gibbs, che stabilisce il numero di variabili libere f di un sistema termodinamico come differenza tra il numero di variabili disponibili e il numero di equazioni di vincolo:

$$(\text{variabili libere}) = (\text{variabili disponibili}) - (\text{vincoli}). \quad (23.10)$$

Vediamo prima la regola delle fasi per un sistema ad un solo componente, per poi generalizzarla al caso di più componenti.

Sistemi a un componente

Per un sistema ad un solo componente la regola delle fasi è:

$$f = 2 - (\phi - 1) \quad \text{cioè} \quad \boxed{f = 3 - \phi} \quad (23.11)$$

dove nella prima equazione:

- 2 è il numero di variabili disponibili per il caso di un solo componente, tipicamente T e p ,
- ϕ è il numero di fasi compresenti,
- $\phi - 1$ è il numero di vincoli, dati dalle equazioni di equilibrio:
 - se c'è una sola fase, non ci sono vincoli alle variabili T e p , per cui $\phi - 1 = 1 - 1 = 0$,
 - se sono presenti due fasi in equilibrio, l'equazione $g_\alpha = g_\beta$ rappresenta un vincolo, $\phi - 1 = 2 - 1 = 1$,
 - se sono presenti tre fasi in equilibrio (punto triplo), le equazioni $g_\alpha = g_\beta = g_\gamma$ rappresentano due vincoli, $\phi - 1 = 3 - 1 = 2$

È chiaro dalla (23.11) che

- se è presente una sola fase ($\phi = 1$) allora ci sono $f = 2$ variabili libere, T e p ;
- se sono presenti due fasi ($\phi = 2$) allora c'è una sola variabile libera: T e p sono vincolate tra di loro su una linea di coesistenza;
- se sono presenti tre fasi ($\phi = 3$) allora non ci sono variabili libere, T e p assumono i valori del punto triplo.
- non c'è possibilità di avere 4 o più fasi compresenti all'equilibrio.

Sistemi a più componenti

Consideriamo ora un sistema con c componenti (in cui comunque non avvengano reazioni chimiche). Ad esempio, la lega Cu–Zn della Fig. ?? ha $c = 2$ componenti. Indichiamo sempre con ϕ il numero di fasi compresenti.

Il numero di *variabili disponibili* è $2 + c\phi$:

- 2 variabili sono T e p ,
- $c\phi$ sono i valori di concentrazione dei c componenti nelle ϕ diverse fasi.

Esempio: Consideriamo ancora la lega Cu–Zn della Fig. ??:

in una regione monofasica ($\phi = 1$) le $c\phi = 2$ variabili sono le due concentrazioni di Cu e Zn, lungo una linea di confine tra due regioni monofasiche ($\phi = 2$) le $c\phi = 4$ variabili sono le concentrazioni di Cu e Zn in ciascuna delle due fasi in equilibrio.

Il numero di *vincoli* è $c(\phi - 1) + \phi$:

- $c(\phi - 1)$ sono le equazioni che per ciascuno dei c componenti uguagliano i potenziali chimici delle ϕ fasi coesistenti,
- ϕ sono le equazioni che per ognuna delle fasi stabiliscono che la somma delle percentuali dei vari componenti deve essere 100.

Esempio: Consideriamo sempre la lega Cu–Zn della Fig. ??:

in una regione monofasica, $\phi = 1$ e $2(\phi - 1) = 0$,
lungo una linea di confine tra due regioni monofasiche, $\phi = 2$ e $2(\phi - 1) = 2$.

I gradi di libertà f sono la differenza tra numero di variabili disponibili e numero di vincoli; facendo la differenza si ottiene la regola delle fasi per un sistema a più componenti:

$$f = 2 + c\phi - c(\phi - 1) - \phi, \quad \text{cioè} \quad \boxed{f = 2 + c - \phi} \quad (23.12)$$

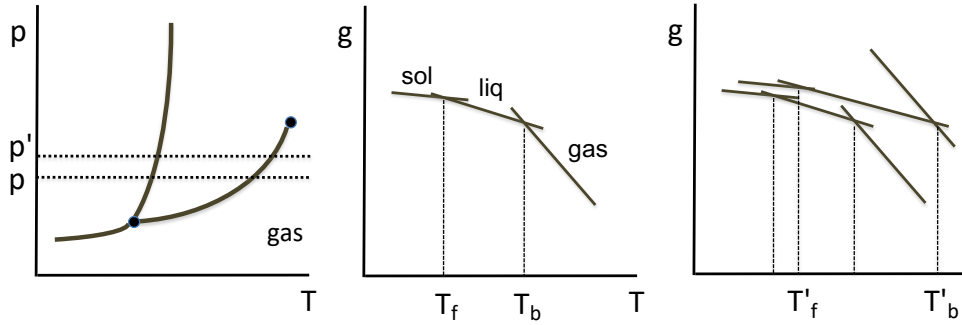


Figura 23.3: Dipendenza dalla pressione dei punti di fusione e di ebollizione. A sinistra: diagramma (Tp) con le due isobare p e p' . Al centro, la funzione $g(T)$ alla pressione p con i punti di fusione T_f e di ebollizione T_b . A destra: variazione della funzione $g(T)$ al variare della pressione da p a p' e nuovi punti di fusione T'_f e di ebollizione T'_b .

Evidentemente per un sistema ad un componente ($c = 1$) la (23.12) si riduce alla (23.11).

Esempio: Per la lega Cu–Zn della Fig. ?? la regola delle fasi è $f = 4 - \phi$:

- in una regione monofasica $f = 3$: possono variare indipendentemente temperatura, pressione e concentrazione relativa;
- lungo una linea di coesistenza, $f = 2$: solo due variabili possono variare indipendentemente, la terza è univocamente determinata dal valore delle altre due.

Affronteremo in modo più approfondito il problema degli equilibri di fase per i sistemi a più di un componente nel Capitolo 25.

23.3 Curve di coesistenza: equazione di Clausius–Clapeyron

Nel precedente § 23.1 abbiamo considerato separatamente la dipendenza di g da T e da p . Nella pratica è molto spesso importante considerare gli effetti congiunti di temperatura e pressione sugli equilibri di fase. Incominciamo con un esempio importante, la dipendenza dalla pressione delle temperature di fusione e di ebollizione.

23.3.1 Dipendenza dalla pressione dei punti di fusione e di ebollizione

Riprendiamo in considerazione la dipendenza della funzione g dalla temperatura per un valore costante di pressione p (Fig. 23.3).

La temperatura di equilibrio tra la fase solida e la fase liquida è detta punto di fusione T_f alla pressione p . La temperatura di equilibrio tra la fase liquida e la fase gassosa è detta punto di ebollizione T_b alla pressione p .

Aumentiamo ora la pressione dal valore p al valore p' . Il corrispondente aumento di g per ogni valore di temperatura dipende, secondo la (23.9), dal volume molare v . Il volume molare della fase gassosa è molto maggiore del volume molare della fase liquida (ovviamente purché non siamo vicini al punto critico); pertanto la temperatura di ebollizione cresce in modo significativo al crescere della pressione (Fig. 23.3, a destra). Il volume molare della fase liquida è generalmente maggiore del volume molare della fase solida, e la temperatura di fusione cresce al crescere della pressione. (Fanno ovviamente eccezione sostanze come l'acqua, per le quali la fase solida ha volume molare maggiore della fase liquida).

23.3.2 Equazione di Clausius–Clapeyron

Vogliamo ora trovare un'espressione quantitativa generale per la relazione tra temperatura e pressione nel caso di equilibrio tra due fasi.

Come abbiamo visto, in un punto qualsiasi della curva di coesistenza tra due fasi α e β la funzione di Gibbs assume lo stesso valore per le due fasi: $g_\alpha = g_\beta$. Se facciamo uno spostamento infinitesimo (dT, dp) lungo la curva, le funzioni di Gibbs nel nuovo punto avranno ancora lo stesso valore per le due fasi: $g_\alpha + dg_\alpha = g_\beta + dg_\beta$. Pertanto le variazioni di g per le due fasi sono uguali:

$$\left[\begin{array}{l} g_\alpha = g_\beta \\ g_\alpha + dg_\alpha = g_\beta + dg_\beta \end{array} \right] \Rightarrow dg_\alpha = dg_\beta. \quad (23.13)$$

Sostituiamo i due differenziali della (23.13) con l'espressione (23.7):

$$-s_\alpha dT + v_\alpha dp = -s_\beta dT + v_\beta dp, \quad (23.14)$$

da cui

$$[v_\alpha - v_\beta] dp = [s_\alpha - s_\beta] dT, \quad (23.15)$$

ed infine

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta}} \quad (23.16)$$

La (23.16), nota come equazione di Clausius–Clapeyron, collega la pendenza della curva di coesistenza tra le due fasi α e β al rapporto tra la differenza di entropia molare e la differenza di volume molare.

Può essere utile un'espressione alternativa dell'equazione di Clausius–Clapeyron. Poiché la trasformazione di fase avviene a pressione costante, la variazione di entropia molare è collegata al calore scambiato a pressione costante, cioè alla variazione di entalpia molare: $h_\alpha - h_\beta = T(s_\alpha - s_\beta)$. Pertanto

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{h_\alpha - h_\beta}{T(v_\alpha - v_\beta)}} \quad (23.17)$$

La variazione di entalpia molare $\Delta h = h_\alpha - h_\beta$ è il calore latente (molare) della transizione.

23.3.3 Equilibrio solido–liquido

Per la curva di coesistenza solido–liquido la (23.17) diviene

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T \Delta v_{\text{fus}}}, \quad (23.18)$$

dove

- l'entalpia di fusione $\Delta h_{\text{fus}} = h_{\text{liq}} - h_{\text{sol}}$ è sempre positiva,
- la variazione di volume molare $\Delta v_{\text{fus}} = v_{\text{liq}} - v_{\text{sol}}$ è
 - positiva per la gran parte delle sostanze, per cui $dp/dT > 0$,
 - negativa per alcune poche sostanze, tra cui l'acqua, per cui $dp/dT < 0$.

Esempio: Consideriamo l'acqua. A $T \simeq 273$ K e pressione atmosferica,

$$\Delta h_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta v_{\text{fus}} = -1.7 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

per cui

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{fus}}}{T \Delta v_{\text{fus}}} \simeq -1.28 \times 10^7 \text{ Pa/K} = -1.28 \times 10^2 \text{ bar/K}.$$

Si valuti la pendenza della curva di coesistenza in prossimità di $T = 273$ K.

Può essere interessante considerare l'entalpia molare di fusione in termini di energia media per molecola. Ricordando che $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{19} \text{ J}$, l'entalpia di fusione $\Delta h_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ/mol}$ corrisponde a circa 0.16 eV/molecola .

23.3.4 Equilibrio liquido–vapore

Per la curva di coesistenza liquido–vapore la (23.17) diviene

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{eva}}}{T \Delta v_{\text{eva}}}, \quad (23.19)$$

dove sia l'entalpia molare di evaporazione Δh_{eva} che il volume molare di evaporazione Δv_{eva} sono positivi.

La (23.19) può essere semplificata se

- si considera che il volume molare del vapore v_{gas} è generalmente molto maggiore di quello del liquido v_{liq} (se si è sufficientemente lontani dal punto critico), per cui si può sostituire $\Delta v_{\text{eva}} \simeq v_{\text{gas}}$
- si approssima il vapore con il gas ideale, per cui $v_{\text{gas}} \simeq RT/p$,

per cui

$$\frac{dp}{dT} \simeq \frac{\Delta h_{\text{eva}}}{RT^2} p, \quad \text{ovvero} \quad \boxed{\frac{d \ln p}{dT} \simeq \frac{\Delta h_{\text{eva}}}{RT^2}} \quad (23.20)$$

Esempio: Consideriamo ancora l'acqua. A $T \simeq 373$ K e $p = 1$ bar,

$$\Delta h_{\text{eva}} = 40.66 \text{ kJ/mol},$$

per cui, facendo uso della (23.20), si trova

$$\frac{dp}{dT} = 3.51 \times 10^{-2} \text{ bar/K}.$$

Si noti che il valore della pendenza della curva di coesistenza liquido–vapore a 373 K è minore del valore assoluto della pendenza della curva di coesistenza solido–liquido, nonostante l'entalpia molare di vaporizzazione sia maggiore dell'entalpia molare di fusione. Ciò è dovuto al fatto che la differenza tra volume molare del gas e del liquido è molto maggiore della differenza tra volume molare del liquido e del solido.

Può essere interessante anche in questo caso considerare l'entalpia molare di vaporizzazione in termini di energia media per molecola. Ricordando che $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{19} \text{ J}$, l'entalpia di vaporizzazione $\Delta h_{\text{fus}} = 46.66 \text{ kJ/mol}$ corrisponde a circa 1.24 eV/molecola .

Torneremo più in dettaglio, al Capitolo 24, sulla curva di coesistenza liquido-vapore.

23.4 Classificazione delle transizioni di fase

Le transizioni di fase vengono generalmente suddivise in due categorie, le transizioni cosiddette del primo ordine e le transizioni continue.

23.4.1 Transizioni del primo ordine

Come abbiamo visto al § 23.1, le transizioni di fase solido–liquido–vapore sono caratterizzate dalle seguenti proprietà della funzione di Gibbs (si riveda la Fig. 23.2):

- la pendenza della funzione g subisce una brusca variazione;
- le derivate prime della funzione di Gibbs, s e v , subiscono una discontinuità,
- le derivate seconde della funzione di Gibbs, cioè le funzioni risposta c_p, β, χ_T , divergono senza preavviso in corrispondenza della transizione di fase.

Vengono dette transizioni di fase del primo ordine tutte le transizioni per le quali sono discontinue le derivate prime della funzione di Gibbs.

È del primo ordine, ad esempio, la transizione superionica che abbiamo visto al § 22.5, in cui peraltro la variazione delle proprietà di conduzione elettrica è accompagnata da una modifica della struttura cristallina.

La denominazione “transizioni del primo ordine” è storicamente giustificata dal fatto che in passato si era creduto di poter classificare tutte le transizioni di fase in relazione al grado della derivata di g per il quale si verifica la prima discontinuità.

23.4.2 Transizioni continue

Esistono molte transizioni di fase che non rientrano nella fenomenologia delle transizioni del primo ordine. Ad esempio (§ 22.5), la transizione critica nei fluidi, la transizione ordine-disordine nelle leghe binarie, la transizione ferromagnetica, la transizione ferroelettrica, la transizione superfluida nell'elio liquido sono caratterizzate dalle seguenti proprietà:

- la pendenza della funzione g non subisce variazioni brusche;
- le derivate prime della funzione di Gibbs sono continue,
- il calore specifico presenta, in prossimità della temperatura di transizione, un andamento assimilabile alla forma della lettera greca lambda (λ); c'è una specie di preavviso della transizione già all'interno delle regioni monofasiche.

Poiché le derivate prime della funzione di Gibbs sono continue, queste transizioni di fase vengono generalmente indicate con il nome collettivo di “transizioni continue”. Talora si usa anche, seppure impropriamente, la dizione “transizione di ordine superiore”.

Si noti che in molti casi la trattazione termodinamica richiede l'introduzione di nuove coordinate (campi elettrici, campi magnetici, etc.), per cui le derivate della funzione di Gibbs vanno considerate anche rispetto a coordinate diverse da temperatura e pressione.

Parametri d'ordine

Una caratteristica comune alle transizioni di fase continue è la possibilità di individuare una grandezza, detta parametro d'ordine, diversa da zero nella fase a bassa temperatura, uguale a zero nella fase ad alta temperatura. Nella fase a bassa temperatura il parametro d'ordine riduce progressivamente il suo valore man mano che la temperatura si avvicina alla temperatura di transizione, e diviene zero alla temperatura di transizione.

Facciamo alcuni esempi.

1. Nella *transizione critica dei fluidi*, come abbiamo già visto un possibile parametro d'ordine è la differenza tra le densità del liquido e la densità del vapore, $\rho_l - \rho_v$. In genere si preferisce utilizzare il rapporto normalizzato

$$\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_c}, \quad (23.21)$$

dove ρ_c è la densità al punto critico. Il parametro d'ordine si annulla al punto critico, dove le due modificazioni della fase fluida si confondono.

Il parametro d'ordine (23.21) è una quantità scalare.

2. Nella *transizione ferromagnetica* il parametro d'ordine è la magnetizzazione totale $\vec{M}$ di un dominio a campo magnetico esterno nullo ($\vec{\mathcal{H}} = 0$). La magnetizzazione M diminuisce al crescere della temperatura e si annulla alla temperatura di Curie T_c .

In questo caso il parametro d'ordine è una quantità vettoriale.

Il parametro d'ordine può essere uno scalare, un vettore, un tensore, un numero complesso, o un'altra quantità.

Esponenti critici

Un'ulteriore caratteristica delle transizioni continue è la possibilità di descrivere in modo analiticamente semplice e simile la dipendenza dalla temperatura in prossimità della transizione di varie grandezze, quali il parametro d'ordine e le funzioni risposta.

L'avvicinamento alla temperatura critica è descritto dal parametro adimensionale

$$\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (23.22)$$

Ovviamente $\epsilon < 0$ per $T < T_c$, $\epsilon > 0$ per $T > T_c$.

L'andamento sperimentale della grandezza di interesse (parametro d'ordine o funzione risposta) è generalmente interpretabile per mezzo di semplici funzioni del tipo

$$f(\epsilon) = A \epsilon^\lambda \quad (23.23)$$

oppure più complicate

$$f(\epsilon) = A \epsilon^\lambda [1 + B \epsilon^\eta \dots] \quad (23.24)$$

L'esponente λ che compare nelle (23.23) e (23.24) è detto esponente critico.

Facciamo alcuni esempi.

1. Nella *transizione critica dei fluidi*, l'andamento del parametro d'ordine segue una legge esponenziale (23.23), con esponente critico simile per molti fluidi:

$$\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_c} \propto (-\epsilon)^\beta, \quad \beta \simeq \frac{1}{3} \quad (23.25)$$

Interessante è anche l'andamento del calore specifico a volume costante, che è differente a seconda che T_c sia avvicinata dal basso o dall'alto, ma risponde comunque ad una legge del tipo (23.23):

$$c_v = (-\epsilon)^{-\alpha'}, \quad c_v = (\epsilon)^{-\alpha}, \quad (0 \leq \alpha, \alpha' \leq 0.2). \quad (23.26)$$

2. Anche nella *transizione ferromagnetica* il parametro d'ordine, cioè la magnetizzazione totale M , segue una legge esponenziale (23.23):

$$M \propto (-\epsilon)^\beta, \quad \beta \simeq \frac{1}{3}. \quad (23.27)$$

La parametrizzazione del comportamento delle diverse grandezze (parametro d'ordine e funzioni risposta) in termini di un andamento esponenziale ha varie applicazioni:

- L'eventuale scoperta che sistemi differenti presentano esponenti critici simili stimola la ricerca di una trattazione unitaria (ad esempio in termini di leggi degli stati corrispondenti).
- La capacità di prevedere i valori corretti degli esponenti critici è un test di validità per le trattazioni teoriche delle transizioni di fase.
- Considerazioni termodinamiche o statistiche di carattere generale possono portare a relazioni che collegano tra di loro i valori di diversi esponenti critici.

23.4.3 Considerazioni di simmetria

Le transizioni di fase sono generalmente collegabili a variazioni di simmetria. In genere la fase ad alta temperatura è più simmetrica della fase a bassa temperatura. Si usa spesso la locuzione "rottura di simmetria", intendendo il passaggio da una fase a simmetria maggiore ad una fase a simmetria minore.

Senza entrare in ulteriori dettagli, facciamo alcuni esempi:

- Le transizioni gas-solido e liquido-solido sono caratterizzate da una rottura della simmetria traslazionale; lo stato fluido (liquido o gas) è più simmetrico, rispetto alle operazioni di traslazione, dello stato cristallino.

- La transizione liquido–gas non comporta alcuna variazione di simmetria; ciò concorda con il fatto che liquido e gas possono essere considerati come due diverse modificazioni della stessa fase fluida.
- La transizione ferromagnetica comporta una rottura della simmetria rotazionale; nella fase paramagnetica (ad alta temperatura) il sistema è isotropo, mentre al di sotto della temperatura di Curie T_c viene privilegiata la direzione di magnetizzazione.

Nelle transizioni del primo ordine la variazione di simmetria avviene in modo discontinuo; non c'è connessione tra le simmetrie delle due fasi. Nelle transizioni continue la variazione di simmetria avviene in modo continuo, ed è descritta dalla variazione del parametro d'ordine.

23.5 Stabilità dell'equilibrio e transizioni di fase

Al § 9.6 abbiamo preso in considerazione il problema della stabilità dell'equilibrio termodinamico e abbiamo visto come, per i sistemi isolati, la condizione di stabilità implichi la presenza di vincoli sui valori di alcune funzioni risposta; in particolare, devono essere positivi i calori specifici e le compressibilità: $c_v \geq 0$, $\chi_T \geq 0$.

Vogliamo ora tornare sull'argomento da un'angolazione un po' diversa, particolarmente adatta a studiare la stabilità dell'equilibrio termodinamico delle fasi.

23.5.1 Stabilità nelle diverse rappresentazioni

Rappresentazione dell'entropia

Il Postulato III del § 5.3 afferma che l'entropia S è una funzione monotona crescente dell'energia interna U . La condizione di stabilità implica che la funzione $S(U)$ deve avere la concavità rivolta verso il basso. Ciò corrisponde al fatto che il calore specifico dev'essere positivo, come abbiamo visto al § 9.6.

Per vederlo in modo alternativo e più intuitivo, consideriamo un sistema isolato, diviso in due sottosistemi identici separati da una parete diatermica, e studiamo l'effetto di una fluttuazione che trasferisce una quantità di energia ΔU dal sottosistema 1 al sottosistema 2 (Fig. 23.4).

L'equilibrio è stabile se il trasferimento di energia da 1 a 2 provoca una riduzione di S , per cui il sistema è indotto a tornare spontaneamente allo stato di equilibrio riportando l'entropia al valore massimo. Ciò richiede che la curva $S(U)$ sia concava, abbia cioè concavità rivolta verso il basso (Fig. 23.4, a sinistra).

Se la curva $S(U)$ fosse convessa (concavità rivolta verso l'alto), la fluttuazione porterebbe il sistema in uno stato di entropia maggiore, e non ci sarebbe la tendenza a ripristinare lo stato iniziale (Fig. 23.4, a destra).

Analogo ragionamento si può fare per la funzione $S(V)$ e più in generale per la superficie $S(U, V)$. Le condizioni di stabilità locale sono

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0. \quad (23.28)$$

Rappresentazione dell'energia

Nella rappresentazione dell'energia è facile verificare che la stabilità dell'equilibrio richiede che la superficie $U(S, V)$ sia convessa (concavità verso l'alto) sia rispetto a S che rispetto a V . Le condizioni di stabilità locale sono

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0. \quad (23.29)$$

Consideriamo ora la funzione di Helmholtz $F = U - TS$. Ricordando che $c_v \geq 0$, $\chi_T \geq 0$, si verifica facilmente che le condizioni di stabilità sono

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0 : \quad (23.30)$$

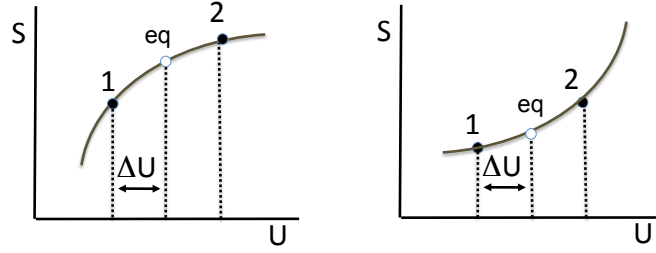


Figura 23.4: A sinistra: per garantire la stabilità dell'equilibrio, la funzione $S(U)$ deve essere concava. A destra: se la funzione fosse convessa non ci sarebbe equilibrio stabile.

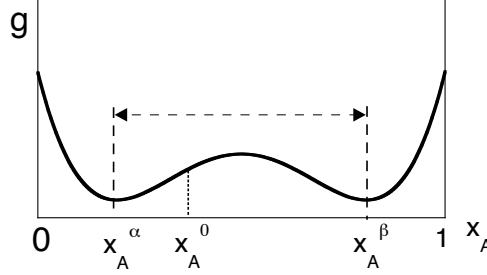


Figura 23.5: Funzione di Gibbs molare per una miscela fluida reale AB nel caso in cui a basse temperature l'entalpia di mescolamento sia grande e positiva. In ascissa la concentrazione x_A .

La funzione $F(T, V)$ è concava rispetto a T , convessa rispetto a V .

Consideriamo infine la funzione di Gibbs $G = F + pV$. Si verifica facilmente che le condizioni di stabilità sono

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \leq 0 : \quad (23.31)$$

La funzione $G(T, p)$ è concava sia rispetto a T che rispetto a p (si riveda, in proposito, la Fig. 23.2, al centro).

23.5.2 Energia libera di Gibbs

Focalizzeremo ora l'attenzione sulle proprietà della funzione di Gibbs per sistemi mantenuti a temperatura T e pressione p costanti.

Come abbiamo visto al § 8.4, in un sistema chiuso con temperatura T e pressione p costanti, l'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal minimo della funzione di Gibbs G rispetto a qualunque processo, reale o virtuale, che porti il sistema fuori equilibrio.

In particolare, considereremo alcuni casi concreti: miscele fluide binarie, diagrammi di stato delle sostanze pure, equilibrio liquido-vapore. Introduciamo infine la teoria di Ginburg-Landau per le transizioni continue.

23.5.3 Miscele fluide

Consideriamo le miscele binarie fluide AB introdotte al § 22.6. Come abbiamo visto, se il mescolamento provoca variazioni grandi e positive dell'entalpia, per temperature sufficientemente basse la curva $g(x_A)$ presenta due minimi in corrispondenza di due valori x_A^α e x_A^β (Fig. 23.5). Per una miscela caratterizzata da una concentrazione x_A^0 inclusa nell'intervallo $x_A^\alpha < x_A < x_A^\beta$, è più conveniente energeticamente dividersi in due fasi distinte, una ricca in A , di concentrazione x_A^β , l'altra ricca in B , di concentrazione x_A^α .

I due minimi di g per $x_A = x_A^\alpha$ e $x_A = x_A^\beta$ corrispondono a due situazioni di equilibrio termodinamico stabile. Eventuali fluttuazioni locali di concentrazione provocano un aumento di g e sono quindi costrette a rientrare.

All'equilibrio, g è convessa rispetto alla variabile $x_A = n_A/n$ (n_A è una coordinata estensiva).

23.5.4 Transizioni di fase del primo ordine

Consideriamo ora il diagramma di fase Tp di una sostanza pura (Fig. 23.6), e fissiamo l'attenzione sui tre punti 1, 2 e 3 lungo un'isobara. In ognuno dei tre punti temperatura T e pressione p sono fisse. Il sistema può tuttavia subire fluttuazioni locali o globali di volume molare v e di entropia molare s .

È utile considerare g in funzione del volume molare v per i tre punti (grafici analoghi si possono fare in funzione dell'entropia molare s). Nel punto 1 g è minima in corrispondenza del volume molare del liquido; la situazione è di equilibrio stabile. Nel punto 2 (coesistenza liquido–vapore) si hanno due minimi equivalenti di g , in corrispondenza del volume molare del liquido e del vapore. Lo scambio di calore con l'ambiente provoca lo spostamento progressivo del sistema da un minimo all'altro. Nel punto 3, g è minima in corrispondenza del volume molare del vapore; la situazione è di equilibrio stabile.

23.5.5 Transizioni continue, teoria di Ginzburg–Landau

La teoria termodinamica classica di Ginzburg–Landau consente un'interpretazione fenomenologica delle transizioni continue. L'accordo qualitativo con l'andamento sperimentale è buono, quello quantitativo meno.

Idea base

L'idea base è rappresentata in Fig. 23.7 per la transizione critica nei fluidi.

Nel grafico di sinistra è mostrato schematicamente l'andamento della funzione di Gibbs molare g in funzione del volume molare v per la transizione del primo ordine liquido–vapore (si riveda in proposito la Fig. 23.6).

Nel grafico di destra l'andamento della funzione di Gibbs molare g in funzione del volume molare v viene seguito lungo la curva di coesistenza liquido–vapore fino al punto critico ed oltre. I due minimi della funzione $g(v)$ progressivamente si avvicinano fino a fondersi al punto critico, dando origine ad una buca piatta, che oltre il punto critico si restringe. La buca piatta al punto critico corrisponde fisicamente a larghe fluttuazioni del volume molare.

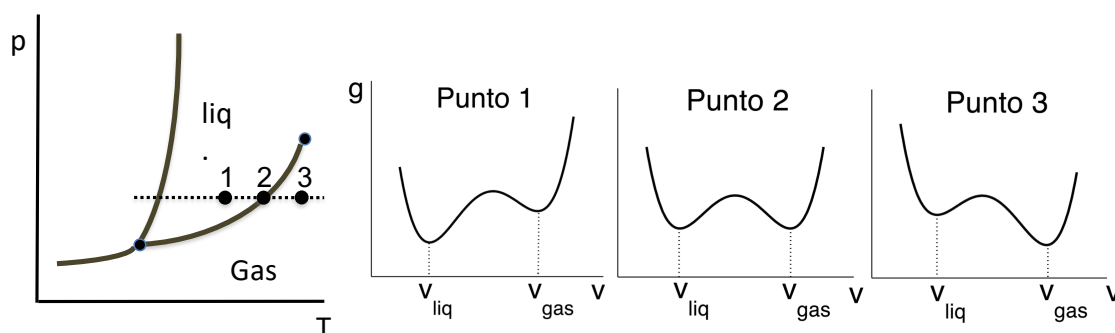


Figura 23.6: Transizione liquido–vapore. I tre grafici a destra mostrano l'energia libera molare di Gibbs g in funzione del volume molare nei tre punti 1, 2 e 3 del grafico a sinistra.

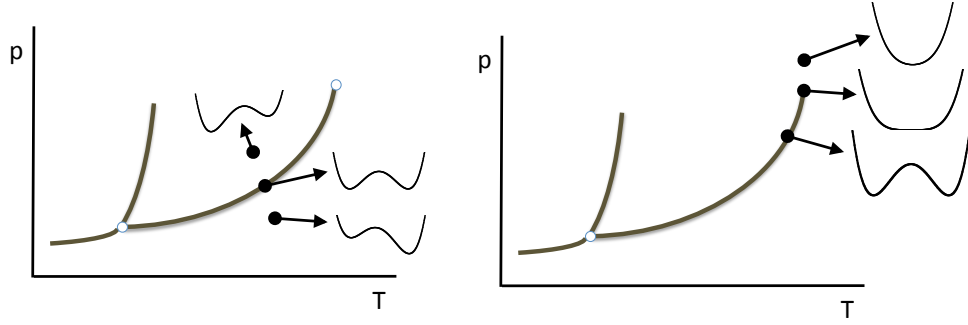


Figura 23.7: A sinistra: transizione del primo ordine liquido–vapore. A destra: transizione critica dei fluidi. I grafici inseriti rappresentano la funzione di Gibbs molare in funzione del volume molare.

Formulazione analitica

Consideriamo un sistema fluido vincolato ad avere un volume molare uguale al volume critico, $v = v_c$, ed innalziamo la sua temperatura rimanendo sulla curva di coesistenza liquido–vapore (Fig. 23.7, a destra). Al crescere della temperatura i due minimi della funzione $g(v)$ si avvicinano fino a coincidere alla temperatura critica T_c . Per $T \geq T_c$ la curva $g(v)$ ha un solo minimo.

La situazione può essere descritta, anziché in funzione dei volumi molari delle due fasi, in termini della loro differenza, per mezzo di un parametro d'ordine, ad esempio

$$\eta = \frac{v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}}}{v_c} \quad \begin{cases} = 0 & \text{per } T \geq T_c \\ \neq 0 & \text{per } T < T_c \end{cases} \quad (23.32)$$

Nel caso qui considerato del fluido, il parametro d'ordine è positivo per $T < T_c$ e si riduce a zero per $T \geq T_c$, per cui η non è mai negativo. Per la trattazione analitica che segue, è conveniente considerare anche valori simmetrici sull'asse negativo.

Alternativamente, possiamo considerare il caso di un sistema ferromagnetico unidimensionale, per cui la magnetizzazione M può avere solo due valori, positivo e negativo, rispetto ad un prefissato asse. Il parametro d'ordine $\eta = M$ è in questo caso naturalmente simmetrico rispetto allo zero.

Fissiamo l'attenzione su un intervallo di temperatura sufficientemente piccolo nell'intorno della temperatura critica T_c , e studiamo la dipendenza generale della funzione g da T e η che consente di riprodurre l'andamento qualitativo del parametro d'ordine in funzione della temperatura (non consideriamo la dipendenza da p perché p e T non sono indipendenti lungo la curva di coesistenza).

Poiché il parametro d'ordine η è piccolo, è conveniente sviluppare la funzione g in serie di potenze di η :

$$g(T, \eta) = g_0 + \alpha_1(T) \eta + \alpha_2(T) \eta^2 + \dots \quad (23.33)$$

La funzione g non deve dipendere dal segno del parametro d'ordine η definito nella (23.32). Sono pertanto non nulle solo le potenze pari della (23.33):

$$g(T, \eta) \simeq g_0 + \alpha_2(T) \eta^2 + \alpha_4(T) \eta^4. \quad (23.34)$$

L'andamento della funzione $g(T, \eta)$ richiede che

- per $T < T_c$ si abbia $\alpha_2(T) < 0$ e $\alpha_4(T) > 0$ (due minimi e un massimo),
- per $T = T_c$ si abbia $\alpha_2(T) = 0$ e $\alpha_4(T) > 0$,
- per $T > T_c$ si abbia $\alpha_2(T) > 0$ e $\alpha_4(T) > 0$.

Facciamo ora l'ulteriore approssimazione che α_2 dipenda linearmente da $T - T_c$, cioè $\alpha_2(T) = \alpha_2^0 (T - T_c)$. In questo modo, ponendo $\alpha_2^0 > 0$, si ha che α_2 è automaticamente positivo per $T > T_c$ e negativo per $T < T_c$. La (23.34) diviene

$$g(T, \eta) \simeq g_0 + \alpha_2^0 (T - T_c) \eta^2 + \alpha_4(T) \eta^4. \quad (23.35)$$

La stabilità dell'equilibrio termodinamico ad una data temperatura richiede che g sia minimo rispetto ai possibili valori del parametro d'ordine η . Calcoliamo la derivata prima della (23.35) rispetto a η e imponiamo che sia nulla:

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} \simeq 2\eta [\alpha_2^0 (T - T_c) + 2\alpha_4(T) \eta^2] = 0 \quad (23.36)$$

Studiamo le conseguenze della (23.36):

- Per $T > T_c$, poiché $\alpha_2 > 0$ e $\alpha_4 > 0$, la (23.36) è soddisfatta solo per $\eta = 0$.
È facile verificare che la derivata seconda di g è positiva per $\eta = 0$; nella regione supercritica c'è quindi solo un minimo della funzione g .
- Per $T < T_c$, poiché $\alpha_2 < 0$ e $\alpha_4 > 0$, la (23.36) è soddisfatta
 - per $\eta = 0$;
la derivata seconda di g è negativa per $\eta = 0$; la soluzione corrisponde ad un massimo di g , cioè ad uno stato non stabile termodinamicamente.
 - per $\eta^2 = \alpha_2^0 (T_c - T)/2\alpha_4$;
si hanno due minimi di g per i due valori equivalenti $\eta = \pm[\alpha_2^0 (T_c - T)/2\alpha_4]^{1/2}$, corrispondenti ad una soluzione stabile.

Le soluzioni stabili per $T < T_c$ mostrano che

$$\eta \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} = (-\epsilon)^{1/2}. \quad (23.37)$$

La teoria prevede quindi che il parametro d'ordine si avvicini al punto critico secondo una legge di potenza; l'esponente critico $1/2$ è però quantitativamente diverso dal valore osservato $1/3$.

Capitolo 24

Equilibrio e transizioni nei fluidi

Come abbiamo visto nel Cap. 22, le fasi liquida e gassosa di una sostanza possono essere considerate come modificazioni di un'unica fase fluida. In questo capitolo approfondiremo alcuni aspetti relativi agli equilibri e alle transizioni di fase dei fluidi.

Come abbiamo già osservato al § 22.2, al di sotto della temperatura critica il gas viene generalmente chiamato vapore. Nel § 24.1 studieremo la curva di coesistenza liquido–vapore, introducendo i concetti di vapore saturo e di entalpia di vaporizzazione; faremo particolare riferimento al caso dell'acqua.

Studieremo poi le transizioni liquido $\leftrightarrow$ vapore (condensazione, vaporizzazione ed ebollizione) in una regione sufficientemente lontana dal punto critico da poter considerare liquido e vapore come due fasi fenomenologicamente distinte (il liquido dotato di volume proprio, il gas no). Per iniziare, nel § 24.2 ci occuperemo della tensione superficiale di un liquido in equilibrio con il suo vapore. Nel § 24.3 studieremo poi gli effetti della tensione superficiale sulle transizioni liquido $\leftrightarrow$ vapore, facendo particolare riferimento al caso dell'acqua.

Nel § 24.4 estenderemo la nostra attenzione dalla curva di coesistenza al punto critico ed oltre, per approfondire lo studio della transizione critica dei fluidi, già presentata alla fine del § 22.2.

Concluderemo il capitolo con la teoria di Van der Waals (§ 24.5), che consente di ottenere una funzione di stato per i gas reali e di descrivere qualitativamente la transizione critica liquido–vapore.

24.1 La curva di coesistenza

Partiamo dalla curva di coesistenza liquido–vapore nel piano (T, P) , già introdotta al § 22.2.

A titolo di esempio, il grafico della curva di coesistenza liquido–vapore per l'acqua è mostrato in Fig. 24.1, nell'intera regione dal punto triplo al punto critico (a sinistra) e in regioni più ristrette di temperatura (al centro e a destra).

24.1.1 La pressione di vapore saturo

Inseriamo una data quantità di liquido in un recipiente chiuso di volume fisso mantenuto a temperatura T costante. Inizialmente il volume sovrastante la superficie libera del liquido è vuoto. Con il passare del tempo, alcune molecole escono dal liquido e formano un vapore nel volume inizialmente vuoto (processo di vaporizzazione). Al crescere del numero di molecole in fase gassosa, cresce anche la probabilità che alcune di esse rientrino nella fase liquida (processo di condensazione). Dopo un intervallo di tempo sufficientemente lungo, si stabilisce una situazione di equilibrio microscopico dinamico, nella quale il numero di molecole che in media passano dalla fase liquida alla fase gassosa eguaglia il numero di molecole che in media passano dalla fase gassosa alla fase liquida.

Questa situazione corrisponde ad uno stato di equilibrio termodinamico macroscopico. Il vapore è detto *saturo* e la sua pressione è detta *pressione di vapore saturo* (o tensione di vapore) alla temperatura T .

Ad esempio, per l'acqua alla temperatura $T = 20^\circ\text{C} = 293.15\text{ K}$:

- la pressione di vapore saturo è $p_{\text{sat}} = 0.023 \text{ bar}$
- il volume molare della fase liquida è $v_{\text{liq}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
- il volume molare della fase vapore è $v_{\text{vap}} = 1 \text{ m}^3/\text{mol}$

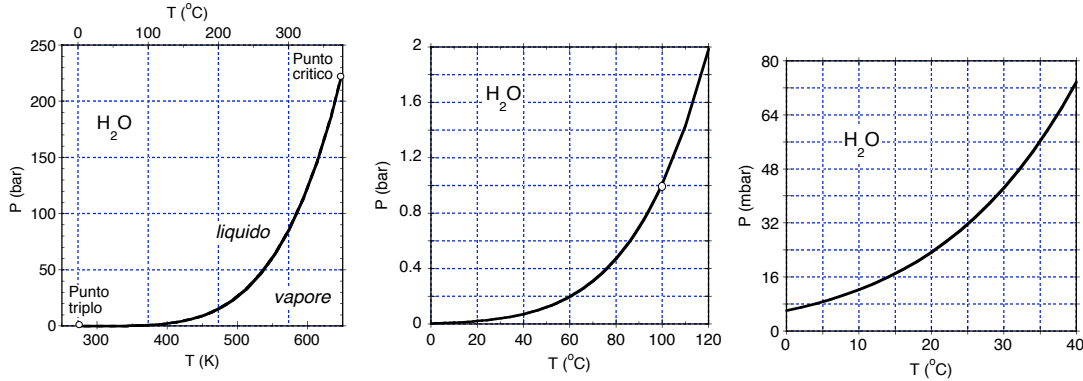


Figura 24.1: Curva di coesistenza liquido-vapore dell'acqua, disegnata per diversi intervalli di temperatura. A sinistra: curva intera, dal punto triplo ($T = 273.16 \text{ K}$, $p = 0.061 \text{ bar}$) al punto critico ($T = 647.4 \text{ K}$, $p = 220 \text{ bar}$). Al centro: dal punto triplo al punto di ebollizione a pressione atmosferica. A destra: nella regione di temperature tra 0 e 40°C .

Se si varia la temperatura T del fluido, la pressione del vapore saturo varia. La curva di coesistenza rappresenta la pressione di vapore saturo in funzione della temperatura.

24.1.2 Calori latenti ed entalpia di trasformazione

In condizioni di equilibrio liquido-vapore, cioè in un determinato punto della curva di coesistenza, le quantità relative delle due fasi possono variare per assorbimento o cessione di calore. La quantità di calore assorbita o ceduta dalla fase liquida è detta *calore latente* (o entalpia) di vaporizzazione o di condensazione.

Di conseguenza, a T e p invariate, può variare il volume molare totale. La situazione è descritta dalla zona orizzontale delle isoterme di Andrews nel diagramma (V, p); si riveda in proposito la Fig. 22.3.

Le molecole che passano dalla fase liquida alla fase gassosa sono mediamente le più veloci (cioè le più energetiche). Di conseguenza, l'evaporazione causa un raffreddamento del liquido. Per mantenere il liquido alla temperatura costante T l'ambiente esterno deve fornire calore. L'evaporazione in condizioni di T e p costanti avviene quindi con aumento di entalpia del sistema.

L'entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua è disegnata in Fig. 24.2, a sinistra, in funzione della temperatura. Come si può vedere, l'entalpia di vaporizzazione si riduce a zero in corrispondenza del punto critico (per l'acqua a 647 K).

24.1.3 Derivazione alternativa dell'equazione di Clausius-Clapeyron

Nel § 23.3 abbiamo trovato che la relazione tra pressione e temperatura lungo la curva di coesistenza di due fasi è espressa dall'equazione di Clausius-Clapeyron nelle due forme (23.16) e (23.17).

Vogliamo ora derivare l'equazione (23.17) in modo alternativo, specificatamente per l'equilibrio liquido-vapore.

Allo scopo, consideriamo il diagramma di Andrews (V, p) di un fluido (§ 22.2) e fissiamo l'attenzione sulla zona di coesistenza liquido-vapore (zona grigio chiaro nella Fig. 24.2, a destra). Prendiamo due isoterme-isobare con valori di temperatura e pressione rispettivamente T, p e $T + dT, p + dp$. Partiamo dallo stato iniziale in cui tutto il fluido è allo stato liquido alla pressione p e alla temperatura T e occupa il volume V_1 ; costruiamo il seguente ciclo di Carnot:

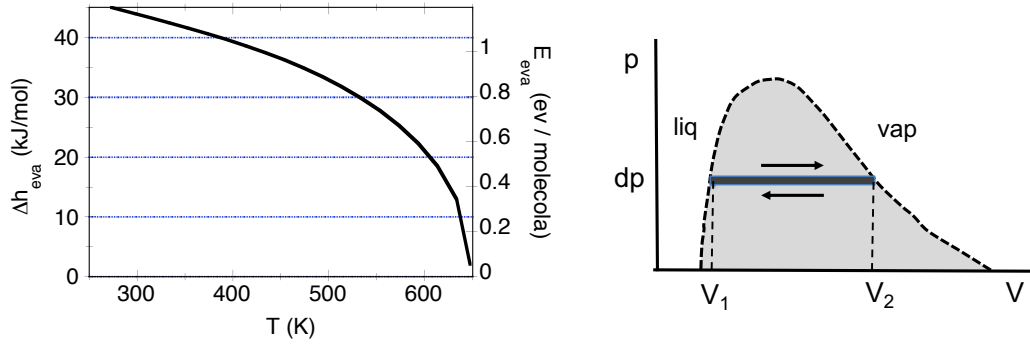


Figura 24.2: A sinistra: entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua in funzione della temperatura: le due scale verticali di sinistra e di destra riportano i valori rispettivamente in kJ per mole e in eV per molecola. A destra: ciclo motore di Carnot infinitesimo (in grigio scuro) a supporto della derivazione alternativa dell'equazione di Clausius-Clapeyron.

1. Espansione isoterma a temperatura T e pressione p dal volume V_1 al volume V_2 con totale evaporazione del liquido.
2. Espansione adiabatica del vapore dalla pressione p alla pressione $p - dp$ con corrispondente variazione di temperatura da T a $T - dT$.
3. Compressione isoterma a temperatura $T - dT$ e pressione $p - dp$ dal volume V_2 al volume V_1 con ricondensazione del vapore.
4. Compressione adiabatica del liquido dalla pressione $p - dp$ alla pressione p con corrispondente variazione di temperatura da $T - dT$ a T .

Il lavoro totale netto svolto dal sistema durante il ciclo è pari all'area racchiusa dal grafico della trasformazione (rettangolo scuro nella Fig. 24.2, a destra): $|W_{\text{prod}}| = (V_2 - V_1) dp = \Delta V dp$. Il calore assorbito durante la fase di espansione isoterma e isobara corrisponde alla variazione di entalpia, $Q_{\text{in}} = \Delta H_{\text{eva}}$.

Uguagliando l'espressione generale del rendimento di un ciclo motore con l'espressione del rendimento del ciclo di Carnot in funzione delle temperature

$$\eta = \frac{|W_{\text{prod}}|}{Q_{\text{in}}} = \frac{\Delta V dp}{\Delta H_{\text{eva}}} = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{dT}{T} \quad (24.1)$$

si ottiene infine l'equazione di Clausius-Clapeyron nella forma (23.17):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{eva}}}{T \Delta V}. \quad (24.2)$$

24.1.4 Equilibrio liquido–vapore per l'acqua

Acqua liquida e vapore d'acqua sono presenti nella vita di tutti i giorni. In genere il vapore d'acqua è miscelato con l'aria atmosferica. Vogliamo cercare di capire il significato della curva di coesistenza liquido–vapore (Fig. 24.3) in questi casi, considerando alcune situazioni frequenti.

1.

Una pentola, riempita per metà di acqua liquida pura, è lasciata senza coperchio in un ambiente alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 bar.

Dal punto di vista microscopico, le molecole che in continuazione escono dal liquido per formare il vapore verranno progressivamente disperse nell'aria e solo in parte ritorneranno nel liquido (a meno che l'aria non sia satura di vapore d'acqua, cioè a meno che la pressione parziale del vapore nell'aria atmosferica non sia uguale alla tensione di vapore dell'acqua alla temperatura di 25°C).

Dal punto di vista macroscopico, per un sistema chiuso la fase stabile dell'acqua a 25°C e 1 bar è la fase liquida. Il sistema però in questo caso è aperto e può scambiare materia con l'ambiente. Se

l'aria non è satura di vapore d'acqua, il sistema (acqua liquida) perderà progressivamente materia per evaporazione; ciò corrisponde ad una situazione macroscopica di non equilibrio. A lungo andare l'intera quantità d'acqua evaporerà e la pentola rimarrà vuota.

2.

Consideriamo ora la pentola, sempre riempita a metà d'acqua liquida, chiusa con un coperchio a tenuta e mantenuta sempre alla temperatura di 25°C . Con una pompa estraiamo l'aria e creiamo il vuoto al di sopra della superficie dell'acqua.

Ora le molecole che escono dall'acqua liquida occupano lo spazio inizialmente vuoto, ma non possono più disperdersi. Il sistema è chiuso. Dopo un breve tempo si creerà una situazione di equilibrio dinamico microscopico (uguale numero di molecole che passano da una fase all'altra e viceversa).

Macroscopicamente, l'acqua è in equilibrio ad una pressione uguale alla pressione parziale del vapore d'acqua saturo per $T = 25^\circ\text{C}$, cioè, dal grafico di Fig. 24.3, $p = 32 \text{ mbar}$.

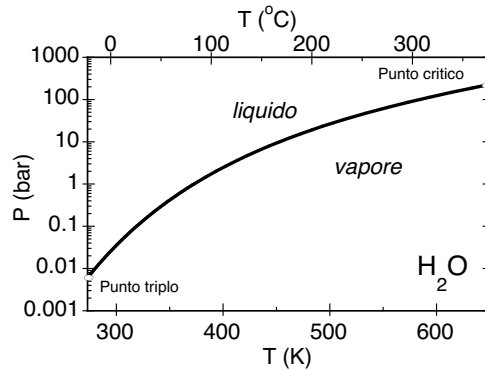


Figura 24.3: Curva di coesistenza liquido-vapore per l'acqua. La temperatura è indicata sia in kelvin (scala inferiore) che in gradi Celsius (scala superiore). La scala delle pressioni è logaritmica.

3.

Consideriamo ancora la pentola, riempita a metà d'acqua liquida, chiusa con un coperchio a tenuta e mantenuta sempre alla temperatura di 25°C . Lasciamo però questa volta l'aria alla pressione atmosferica al di sopra della superficie dell'acqua liquida.

Ora le molecole che escono dalla fase liquida si mescoleranno alle molecole d'aria al di sotto del coperchio, senza poter disperdersi nell'atmosfera. Il sistema è chiuso. Dopo un breve tempo si creerà una situazione di equilibrio dinamico microscopico (uguale numero di molecole che passano da una fase all'altra e viceversa).

Macroscopicamente, l'acqua è in equilibrio ad una pressione uguale alla somma della pressione atmosferica dovuta all'aria e alla pressione parziale di vapore d'acqua. La pressione parziale di vapore d'acqua corrisponde alla pressione del vapore saturo per $T = 25^\circ\text{C}$, cioè, dal grafico di Fig. 24.3, $p = 32 \text{ mbar}$.

4.

Manteniamo la pentola, contenente acqua e aria alla pressione atmosferica, chiusa con il coperchio a tenuta, dotato di una valvola di sfogo tarata per la pressione $p = 2 \text{ bar}$ (pentola a pressione), e aumentiamo la temperatura. La pressione di vapore saturo crescerà progressivamente al crescere della temperatura; quando la pressione totale (aria + vapore) raggiunge il valore di 2 bar, la valvola di sfogo si apre, lasciando uscire lentamente il gas. Man mano che il gas esce dalla valvola, la pressione parziale dell'aria nella pentola si riduce. Quando nella pentola la fase gassosa è costituita da solo vapore d'acqua, la temperatura dell'acqua è $T = 120^\circ\text{C}$, cioè la temperatura di coesistenza liquido-vapore alla pressione di 2 bar (Fig. 24.1, al centro).

5.

Ritorniamo alla condizione iniziale della pentola senza coperchio a temperatura ambiente e aumentiamo progressivamente la temperatura. Raggiunti i 100°C , cioè la temperatura di equilibrio

liquido-vapore alla pressione ambientale di 1 bar, l'acqua inizierà a bollire e la sua temperatura non aumenterà più. L'ebollizione provoca una veloce evaporazione del liquido.

L'ebollizione di un liquido (non solo dell'acqua) è un fenomeno piuttosto complesso. Ce ne occuperemo in dettaglio nel § 24.3, dopo aver studiato il fenomeno della tensione superficiale nel § 24.2.

24.1.5 Umidità assoluta e relativa

Gli esempi fatti sopra mostrano come in molte situazioni il vapore d'acqua si trovi disperso nell'aria atmosferica. Il vapore d'acqua contribuisce quindi alla pressione atmosferica con una pressione parziale p_{vap} , il cui valore dipende dalla frazione molare di molecole d'acqua rispetto alla frazione molare di aria anidra. La pressione parziale di vapore d'acqua è legata al concetto di umidità.

Se, ad una data temperatura, la pressione parziale del vapore d'acqua nell'aria atmosferica corrisponde alla pressione del vapore saturo a quella temperatura, si dice che l'umidità è del 100%. L'aria è cioè satura di umidità. Un lieve aumento di pressione del vapore d'acqua o una lieve diminuzione della temperatura provoca la condensazione di parte del vapore saturo.

Esempio 1: Supponiamo che la temperatura ambiente sia 20°C. Dalla Fig. 24.3 possiamo vedere che a questa temperatura la pressione del vapore saturo è di 23.3 mbar. L'umidità è del 100% a 20°C se la pressione parziale del vapor d'acqua è di 23.3 mbar (rispetto alla pressione totale di 1 bar). L'umidità non può crescere rispetto al 100%: un eventuale aumento della frazione molare di vapore d'acqua a temperatura costante provoca la condensazione dell'eccesso di vapore.

Esempio 2: Supponiamo ancora che la temperatura ambiente sia inizialmente 20°C e che l'aria sia satura di vapore alla pressione di 23.3 mbar (umidità 100%). Supponiamo che la temperatura si riduca a 19°C; a questa temperatura la pressione di vapore saturo è 21.4 mbar. Parte del vapore presente a 20°C condensa per ridurre la pressione dal valore 23.3 mbar al valore 21.4 mbar; l'umidità resta al 100%.

Si chiama *umidità relativa* il rapporto tra la pressione di vapore misurata ad una data temperatura e la pressione di vapore saturo alla stessa temperatura. Gli igrometri (misuratori di umidità) in genere misurano il valore dell'umidità relativa.

Esempio 1: Supponiamo che la temperatura ambiente sia 20°C e che la pressione parziale del vapore sia $p_{\text{vap}} = 10$ mbar. Poiché la pressione del vapore saturo a 20°C è di 23.3 mbar, l'umidità relativa è $10/23.3$, cioè del 43%.

Esempio 2: Supponiamo ancora che la temperatura ambiente sia inizialmente 20°C e che la pressione parziale del vapore sia $p_{\text{vap}} = 10$ mbar (umidità 43%). Supponiamo che la temperatura aumenti a 25°C; a questa temperatura la pressione di vapore saturo è 32 mbar. L'umidità relativa si riduce a $10/32$, cioè al 31%.

Si chiama punto di rugiada (o temperatura di rugiada) la temperatura alla quale il vapore, ad un determinato valore di pressione parziale, condensa.

Esempio: Supponiamo che la pressione parziale del vapore d'acqua sia 8 mbar. La temperatura di rugiada corrisponde all'intersezione dell'isobara per 8 mbar con la linea di coesistenza liquido-vapore (Fig. 24.1, a destra) e vale, in questo caso, 4°C.

24.2 Tensione superficiale

Per approfondire la comprensione del meccanismo delle transizioni liquido $\leftrightarrow$ vapore (§ 24.3) è necessario introdurre preventivamente il concetto di tensione superficiale.

24.2.1 Definizione

Consideriamo un liquido, ad esempio acqua, contenuto in un recipiente (Fig. 24.4, a sinistra) ad una temperatura molto inferiore alla temperatura critica. La superficie di separazione tra il liquido

e il gas soprastante (tipicamente una miscela di aria e vapore) è piana; si tratta di una superficie equipotenziale rispetto alla forza di gravità.

Distinguiamo la situazione delle molecole all'interno del liquido e in prossimità della superficie.

- a) All'interno del liquido (nel "bulk") le forze d'interazione inter-molecolare agiscono in modo isotropo su ogni molecola; lo spostamento di una molecola all'interno del liquido non richiede lavoro.
- b) In prossimità della superficie, in uno strato dello spessore del raggio d'azione delle forze inter-molecolari (dell'ordine cioè del nanometro), non c'è isotropia. Le molecole dello strato superficiale risentono di una forza risultante diretta verso l'interno; l'attrazione delle molecole del gas sovrastante la superficie è infatti trascurabile, vista la densità molto minore del gas rispetto al liquido (ovviamente se si è lontani dal punto critico).

Spostare una molecola dalla zona interna del liquido verso la superficie libera richiede lavoro contro le forze di attrazione inter-molecolare. Così pure è necessario lavoro per eventualmente incrementare l'area A_s della superficie del liquido, in quanto è necessario trasferire molecole dall'interno verso lo strato superficiale.

24.2.2 Aspetti termodinamici

Il lavoro W_s necessario per incrementare l'area A_s della superficie libera del liquido, aumentando il numero di molecole dello strato superficiale, corrisponde all'aumento di un'energia potenziale superficiale E_s proporzionale all'area A_s della superficie:

$$E_s = \sigma A_s, \quad (24.3)$$

dove la costante di proporzionalità σ è detta *tensione superficiale*, e si misura in J/m² ovvero N/m. Pertanto

$$dW_s = \sigma dA_s = dE_s \quad (24.4)$$

(dW_s è una forma di lavoro generalizzato) e la variazione di energia interna del sistema è

$$dU = T dS - p dV + \sigma dA_s. \quad (24.5)$$

Il potenziale termodinamico più adatto a descrivere la situazione è la funzione di Gibbs,

$$dG = -S dT + V dp + \sigma dA_s. \quad (24.6)$$

Se il processo avviene a temperatura T e pressione p costanti, $dG = \sigma dA_s$, per cui la tensione superficiale è

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p}. \quad (24.7)$$

24.2.3 Forze di tensione superficiale

In condizioni di temperatura T e pressione p costanti, il sistema tende a minimizzare la funzione di Gibbs G , quindi, secondo la (24.6), a minimizzare la superficie libera A_s .

La tensione superficiale corrisponde quindi alla presenza di forze tangenti alla superficie che si oppongono all'aumento della sua area. Il lavoro (24.4) necessario per incrementare l'area della superficie libera può essere espresso come

$$dW_s = \sigma dA_s = \sigma L dx = F dx, \quad (24.8)$$

dove dx è uno spostamento unidimensionale e F è la forza esterna che è necessario applicare per bilanciare la tensione superficiale e incrementare l'area A_s della superficie libera. In altri termini

$$F = \sigma L, \quad \sigma = F/L, \quad (24.9)$$



Figura 24.4: Superficie libera piana (a sinistra), convessa (al centro) e concava (a destra).

come abbiamo già visto, la tensione superficiale si misura in N/m.

Nota: La forza dovuta alla tensione superficiale non ha origine dall'interazione tra le molecole dello strato superficiale. Tale interazione darebbe luogo ad una forza approssimativamente elastica, cioè proporzionale all'allungamento x .

Esempio: Gli effetti della tensione superficiale possono venire messi in luce facilmente utilizzando acqua saponata (il sapone è una sostanza tensioattiva che riduce la tensione superficiale dell'acqua e facilita così la formazione di pellicole sottili). Immergendo un telaio metallico, ad esempio quadrato, nell'acqua saponata ed estraendolo si osserva la formazione di una pellicola sottile all'interno del telaio. La pellicola deve essere considerata come un volume molto sottile, limitato da due superfici. Se una delle pareti del telaio è mobile, la pellicola tende a contrarsi per effetto della tensione superficiale. Per mantenere invariata l'area della pellicola è necessario esercitare una forza verso l'esterno sulla parte mobile del telaio.

24.2.4 Forma della superficie libera

Una massa di liquido, in assenza di forze esterne, assume la forma sferica, che minimizza la superficie libera per un dato volume e quindi minimizza l'energia superficiale E_s (Fig. 24.4, al centro).

Se è presente un campo esterno uniforme, ad esempio il campo di gravità, in assenza di altre forze (ad es. attriti) il liquido assume ancora la forma sferica.

Un liquido soggetto alla forza di gravità all'interno di un contenitore è soggetto anche alle forze di reazione vincolare (Fig. 24.4, a sinistra). All'equilibrio, la superficie libera è piatta (superficie equipotenziale del campo di gravità).

Nella regione di contatto con le pareti del recipiente la superficie libera può venire deformata dalle forze di tensione superficiale di contatto liquido-solido. Se il contenitore è un tubo sottile, si possono verificare fenomeni di capillarità. Non ci occuperemo qui di fenomeni di contatto liquido-solido.

24.2.5 Curvatura della superficie e pressione di vapore

La curva di coesistenza liquido-vapore nel piano (T, p) (come quella di Fig. 24.3) si riferisce ad una superficie piana di separazione delle due fasi liquido e vapore.

Per comprendere i meccanismi delle transizioni liquido $\leftrightarrow$ vapore (§ 24.3), è necessario comprendere il comportamento delle superfici libere curve.

Superficie convessa

Consideriamo una superficie convessa, ad esempio la superficie di una sfera liquida (Fig. 24.4, al centro).

L'energia potenziale di superficie è $E_s = \sigma A_s$. Una riduzione del raggio r della sfera comporta una riduzione dell'area A_s e quindi una riduzione dell'energia di superficie E_s .

L'evaporazione fa ridurre il raggio r della sfera liquida, e fa quindi ridurre anche l'energia potenziale di superficie E_s . La riduzione di E_s rende l'evaporazione da una superficie sferica convessa più facile rispetto all'evaporazione da una superficie piana (per la quale l'evaporazione non comporta riduzione di E_s).

Pertanto l'equilibrio liquido-vapore per una sfera liquida si ottiene ad una pressione di vapore p_v maggiore della pressione di vapore saturo p_{sat} relativa ad una superficie piana alla stessa temperatura.

La differenza tra le pressioni $p_{>}$ e p_{sat} è tanto maggiore quanto più piccolo è il raggio r della sfera: $p_{>} - p_{\text{sat}} \propto 2\sigma/r$.

Esempio: Una sfera liquida posta in vicinanza di una superficie piana dello stesso liquido evapora completamente, perché il vapore si trasferisce spontaneamente dalla regione a pressione maggiore $p_{>}$ alla regione a pressione minore p_{sat} .

La tensione superficiale crea una pressione all'interno del volume sferico. Per valutare tale pressione p_s si può uguagliare la variazione dE_s dell'energia potenziale di superficie dovuta ad una variazione dA_s della superficie

$$dE_s = \sigma dA_s = \sigma 8\pi r dr \quad (24.10)$$

al lavoro generalizzato corrispondente alla variazione dA_s

$$dW_s = \sigma dA_s = p_s dV = p_s 4\pi r^2 dr, \quad (24.11)$$

ottenendo (per la superficie sferica)

$$p_s = \frac{2\sigma}{r}. \quad (24.12)$$

La pressione p_s dovuta alla tensione superficiale è quindi tanto maggiore quanto più piccolo è il raggio r della sfera.

La pressione idrostatica all'interno della sfera, P_{int} , è inferiore alla pressione esterna alla sfera, P_{ext} , l'equilibrio essendo dato da

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} + p_s. \quad (24.13)$$

Nota: Si faccia attenzione alla differenza con il caso della superficie piana. Per la superficie piana la pressione idrostatica all'interno del liquido è uguale alla pressione idrostatica esterna, $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$; infatti per la superficie piana $r = \infty$, e quindi, secondo la (24.12), $p_s = 0$. Inoltre per la superficie piana l'evaporazione non provoca variazione di superficie A_s , mentre nel caso della superficie convessa l'evaporazione provoca la variazione di superficie.

Superficie concava

Consideriamo ora una superficie concava, ad esempio la superficie di una bolla d'aria sferica all'interno di un liquido (Fig. 24.4, a destra).

In questo caso, l'evaporazione del liquido all'interno della bolla d'aria provoca un aumento del raggio r e quindi un aumento dell'energia di superficie. L'aumento di E_s rende l'evaporazione da una superficie sferica concava più difficile rispetto ad una superficie piana. Pertanto l'equilibrio liquido-vapore si raggiunge con una pressione di vapore $p_{<}$ all'interno della bolla minore della pressione di vapore saturo p_{sat} relativa ad una superficie piana alla stessa temperatura.

La bolla tende spontaneamente a richiudersi.

La differenza tra le pressioni p_{sat} e $p_{<}$ è tanto maggiore quanto più piccolo è il raggio r della sfera: $p_{\text{sat}} - p_{<} \propto 2\sigma/r$.

24.3 Condensazione ed ebollizione

Consideriamo gli effetti della tensione superficiale su due fenomeni relativi alle transizioni liquido-vapore: il processo di condensazione del vapore atmosferico e il processo di ebollizione.

24.3.1 Condensazione del vapore atmosferico

Consideriamo una massa d'aria satura di vapore acqueo (in cui cioè la pressione parziale del vapore d'acqua corrisponde al valore della curva di coesistenza alla data temperatura). In tale condizione il vapore tende a condensare nella fase liquida. La condensazione del vapore d'acqua presente in atmosfera dà origine alla pioggia, alla nebbia, etc.

Il processo di condensazione avviene, a livello microscopico, mediante i meccanismi di nucleazione ed accrescimento della fase liquida; questi meccanismi sono comuni alle transizioni di fase del primo ordine

Supponiamo che, per una fluttuazione casuale della densità locale del vapore, si formi un nucleo di condensazione liquido costituito da un piccolo numero di molecole d'acqua. Come abbiamo visto più sopra, la pressione di vapore $p_{>}$ nell'intorno del nucleo (approssimato con una sfera) è maggiore della pressione p_{sat} del vapore saturo. a quella data temperatura, e la differenza è tanto più grande quanto più piccolo è il raggio della sfera.

Se le dimensioni del nucleo sono troppo piccole, la pressione di vapore $p_{>}$ è maggiore della pressione del vapore saturo presente nell'atmosfera, e il nucleo si dissolve rapidamente.

Affinché vi sia condensazione stabile, è necessario che la pressione parziale del vapore saturo presente nell'atmosfera sia non inferiore alla pressione $p_{>}$ relativa ai nuclei di condensazione.

La condensazione è facilitata dalla presenza di polveri, che favoriscono la formazione di nuclei relativamente grandi, con $p_{>}$ relativamente piccola. Ad esempio, la nebbia è tipicamente favorita dalla presenza di particolato nell'aria. Si è verificato sperimentalmente che impurezze elettricamente cariche, in particolare atomi ionizzati, sono particolarmente efficaci nel favorire la condensazione: la carica elettrica genera forze repulsive che equilibrano le forze attrattive dovute alla tensione superficiale, responsabili della riduzione delle dimensioni dei nuclei di condensazione.

Vapore soprasaturo

Per quanto visto sopra, in assenza di impurezze che favoriscano la formazione dei nuclei di condensazione, il vapore può essere presente a temperature minori e/o pressioni maggiori dei valori della curva di coesistenza. In questi casi si parla di vapore soprasaturo.

(Si considerino le corrispondenti rappresentazioni grafiche nel piano (T, p) e nel piano (v, P)).

Camera a nebbia

La camera a nebbia (in inglese "cloud chamber") fu sviluppata dal fisico scozzese C. T. R. Wilson nel 1912 come rivelatore delle particelle ionizzanti contenute nei raggi cosmici.

La camera a nebbia contiene il vapore saturo di un liquido, ad esempio una miscela di alcool e acqua dispersa in argon. Un'espansione adiabatica veloce provoca un raffreddamento del vapore; in assenza di impurezze, il vapore rimane in uno stato metastabile soprasaturo.

Il passaggio di particelle ionizzanti provoca la ionizzazione del gas argon, che a sua volta favorisce la condensazione del vapore, localizzata lungo la traiettoria delle particelle, che può venire così fotografata.

24.3.2 Ebollizione

Anche il processo di vaporizzazione di una massa di liquido, come la condensazione di una massa di vapore, può essere descritto in termini di nucleazione ed accrescimento della nuova fase. In questo caso è la creazione di nuclei di vapore a causa di fluttuazioni locali è però molto difficile, a causa dell'elevata densità della fase liquida.

La nucleazione della fase vapore richiede generalmente che nella fase liquida sia già disciolto un gas, tipicamente l'aria. Secondo la legge di Henry, un gas che esercita una pressione sulla superficie di un liquido, vi entra in soluzione finché avrà raggiunto in quel liquido la stessa pressione che esercita sopra di esso. Nell'acqua liquida sono pertanto disciolte bollicine d'aria.

L'acqua tende ad evaporare naturalmente all'interno delle bollicine d'aria. A bassa temperatura però la tensione superficiale della superficie concava dell'acqua tende a schiacciare le bollicine. Le bollicine d'aria sature di vapore sono perciò instabili.

Al crescere della temperatura, cresce la pressione di vapore saturo nelle bollicine instabili.

Quando la pressione del vapore nelle bollicine eguaglia la somma della pressione atmosferica esterna + la pressione idrostatica dell'acqua + la pressione dovuta alla tensione superficiale, la bolla può gonfiarsi e per il principio di Archimede risalire in superficie (dove peraltro la pressione idrostatica si annulla). Si verifica quindi il fenomeno ben noto dell'ebollizione.

La temperatura del vapore saturo che esce dalla superficie libera del liquido è detta temperatura di ebollizione (in inglese “boiling point”). La temperatura di ebollizione diminuisce al diminuire della pressione esterna. Per l’acqua, come noto, la temperatura di ebollizione alla pressione atmosferica di 1.013 bar è di $100^\circ\text{C}=373.15\text{ K}$. Ad un’altitudine di 1000 m sul livello del mare, la pressione media si riduce a 0.897 bar e la temperatura di ebollizione dell’acqua si riduce a 96.7°C .

Liquido surriscaldato

In assenza di bolle di gas disciolto, un liquido può rimanere inalterato a temperature maggiori e/o a pressioni minori dei valori della curva di coesistenza. Si parla allora di liquido surriscaldato. (Si considerino le corrispondenti rappresentazioni grafiche nel piano (T, p) e nel piano (v, P)).

Condizioni quasi critiche

Presso il punto critico, dove $v_{\text{liq}} \simeq v_{\text{vap}}$, ossia liquido e vapore hanno densità simili, l’ebollizione può avvenire anche in assenza di gas disciolto nel liquido.

Fluttuazioni del volume della fase liquida possono portare alcune zone del sistema ad assumere densità tipiche della fase vapore, che si possono espandere e dare luogo ad una violenta ebollizione.

Camera a bolle

La camera a bolle (in inglese “bubble chamber”) fu sviluppata dal fisico americano D. A. Glaser nel 1952 come rivelatore delle particelle ionizzanti, tipicamente prodotte nelle collisioni negli acceleratori di particelle.

Un liquido opportuno (idrogeno, propano, elio, etc.), preventivamente riscaldato e compresso, viene portato in uno stato metastabile surriscaldato mediante una veloce riduzione della pressione esterna in concomitanza con il passaggio di particelle elementari. Le particelle vengono frenate dal liquido provocando un riscaldamento locale che favorisce la creazione di bolle di vapore lungo la loro traiettoria, che può così venire fotografata.

L’elevata densità del liquido che riempie una camera a bolle consente di frenare efficacemente le particelle, così da poter evidenziare e studiare la loro intera traiettoria; nella camera a nebbia, invece, la densità del gas è molto minore, e solo una piccola parte della traiettoria può venire evidenziata.

24.4 La transizione critica liquido–vapore

Focalizziamo l’attenzione sulla coesistenza liquido vapore, rappresentata dalla curva di coesistenza nei grafici (T, p) della Fig. 22.1 e dalla zona sotto la curva a campana nel grafico (v, p) della Fig. 22.3, per studiare la transizione critica.

24.4.1 Coesistenza liquido–vapore

Le due fasi liquido e vapore sono caratterizzate da differenti valori sia di entropia molare s che di volume molare v .

Se ci poniamo in un punto ben definito della curva di coesistenza di Fig. 22.1, la trasformazione da una fase all’altra avviene a T e p costanti. La variazione finita di entropia e volume, Δs e Δv comporta la divergenza del calore specifico a pressione costante c_p , della compressibilità isoterma χ_T e del coefficiente di espansione termica β .

Quando ci si avvicina al punto critico lungo la curva di coesistenza, le differenze di entropia e volume si riducono progressivamente, $\Delta s \rightarrow 0$ e $\Delta v \rightarrow 0$.

Poniamoci ora nella regione al di sotto della curva a campana nel grafico (v, p) di Fig. 22.3 e modifichiamo la pressione (e la temperatura) mantenendo costante il volume molare v . Questa trasformazione, rappresentata da una linea verticale nel grafico, corrisponde ad una variazione nel rapporto di quantità tra le due fasi. Il calore specifico a volume costante c_v rimane finito.

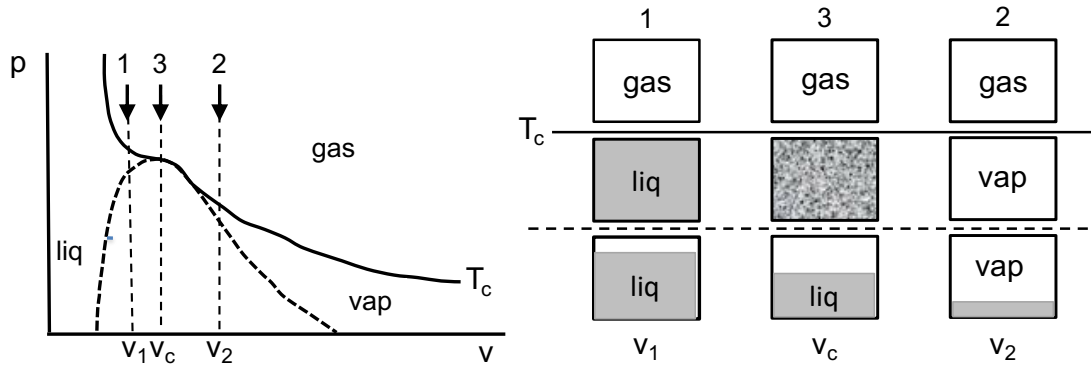


Figura 24.5: Raffreddamento di un fluido dalla fase gassosa al di sopra della temperatura critica fino alla coesistenza liquido–vapore per tre diversi valori di volume molare, $v_1 < v_{cr} < v_2$. A sinistra: diagramma p, v di Andrews. A destra: rappresentazione schematica del comportamento nei tre casi.

24.4.2 Fenomenologia del punto critico

Con riferimento alla Fig. 24.5, partiamo da una temperatura superiore alla temperatura critica, $T > T_c$, e studiamo il processo di raffreddamento del sistema per tre diverse condizioni di volume molare, ossia lungo tre diverse isocore: $v < v_{cr}$, $v > v_{cr}$ e $v \simeq v_{cr}$, dove v_{cr} è il volume molare critico.

Caso 1: $v < v_c$

Raffreddato lungo un'isocora con $v < v_c$, il sistema passa dalla fase gassosa alla fase liquida, senza transizione di fase, quando l'isocora interseca l'isoterma critica, cioè per $T = T_c$.

Quando la temperatura viene ulteriormente ridotta, all'intersezione dell'isocora con la curva a campana compare una piccola quantità di fase vapore, separata da un menisco dalla fase liquida. La transizione di fase avviene a volume costante. La quantità della fase vapore cresce progressivamente al diminuire di T . Ad ogni valore di T , le quantità reciproche di fase liquida e fase vapore sono date dalla regola della leva.

Caso 2: $v > v_c$

Raffreddato lungo un'isocora con $v > v_c$, il sistema rimane in fase gassosa, senza transizione di fase, quando l'isocora interseca l'isoterma critica, cioè per $T = T_c$.

Quando la temperatura viene ulteriormente ridotta, all'intersezione dell'isocora con la curva a campana compare una piccola quantità di fase liquida, separata da un menisco dalla fase vapore. La transizione di fase avviene a volume costante. Ad ogni valore di T al di sotto della curva a campana, le quantità reciproche di fase liquida e vapore sono date dalla regola della leva.

Caso 3: $v \simeq v_c$

Consideriamo ora il raffreddamento lungo un'isocora $v \simeq v_c$.

Al di sopra dell'isoterma critica ($T > T_c$) il sistema si presenta sotto forma di un'unica fase omogenea. I valori di c_p, χ_T, β sono finiti.

Al di sotto dell'isoterma critica ($T < T_c$) il sistema si presenta smiscelato in due fasi, liquida e vapore, separate da un menisco.

In corrispondenza della temperatura critica, $T = T_c$, si ha una brusca transizione, accompagnata da larghe fluttuazioni di energia e di densità che danno origine al fenomeno di opalescenza critica.

Il menisco separa da subito quantità finite di entrambe le fasi (nei casi 1 e 2 invece una delle due fasi compare gradualmente al di sotto della curva a campana).

Nota: Non è necessario che il volume molare del sistema corrisponda in modo esatto al volume critico, $v = v_c$, per osservare il fenomeno della transizione critica. In corrispondenza del punto critico, infatti, l'isoterma critica presenta un flesso nel piano (v, p) , per cui la compressibilità isoterma diverge:

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \infty. \quad (24.14)$$

La debole variazione di pressione idrostatica lungo la dimensione verticale del sistema, dovuta al campo di gravità, provoca notevoli variazioni di densità. Il menisco di separazione compare dove $\rho \simeq \rho_c$.

Funzioni risposta

In tutta la regione al di sotto della curva a campana nel grafico vp , dove le due fasi coesistono, i valori di c_p, χ_T, β divergono.

24.4.3 Densità: parametro d'ordine ed esponente critico

Studiamo l'andamento delle densità del liquido e del vapore, rispettivamente ρ_{liq} e ρ_{vap} , in funzione della temperatura.

Al di sopra della temperatura critica, $T > T_c$,

$$\rho_{\text{liq}} = \rho_{\text{vap}}, \quad \Delta\rho = \rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}} = 0. \quad (24.15)$$

Al di sotto della temperatura critica, $T < T_c$, nella zona di coesistenza racchiusa dalla curva a campana

$$\Delta\rho = \rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}} > 0; \quad (24.16)$$

la differenza $\Delta\rho$ cresce al diminuire della temperatura.

Il grafico di ρ_{liq} e ρ_{vap} in funzione della temperatura dipende dalla particolare sostanza. Tuttavia se si usano le coordinate ridotte T/T_c e ρ/ρ_c , dove T_c e ρ_c sono la temperatura e la densità al punto critico, il grafico di ρ/ρ_c in funzione di T/T_c ha lo stesso andamento per molte sostanze (ad es. per i gas nobili e per $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$). Si tratta di una manifestazione della cosiddetta legge degli stati corrispondenti.

Definiamo come *parametro d'ordine* per la transizione critica dei fluidi

$$\eta = \frac{\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}}{\rho_c} = \frac{\rho_{\text{liq}}}{\rho_c} - \frac{\rho_{\text{vap}}}{\rho_c} \quad (24.17)$$

e descriviamo la distanza dalla temperatura critica tramite il parametro

$$\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{T}{T_c} - 1. \quad (24.18)$$

L'andamento del parametro d'ordine η per $T < T_c$ ($\epsilon < 0$) è consistente con l'espressione analitica

$$\eta = (-\epsilon)^\beta. \quad (24.19)$$

Per molte sostanze l'esponente critico β assume lo stesso valore, $\beta = 1/3$.

24.4.4 Calore specifico a volume costante: esponenti critici

Consideriamo ancora la transizione critica a volume costante, con $v = v_c$.

Il calore specifico a volume costante ha una dipendenza dalla temperatura simile alla forma della lettera greca lambda (λ), che può essere interpretato in termini di due esponenti critici α e α' :

$$T > T_c \quad (\epsilon > 0) \quad \Rightarrow \quad c_v \simeq \epsilon^{-\alpha} \quad (24.20)$$

$$T < T_c \quad (\epsilon < 0) \quad \Rightarrow \quad c_v \simeq (-\epsilon)^{-\alpha'} \quad (24.21)$$

24.4.5 Transizione critica e fluttuazioni

Come abbiamo visto nel § 15.1, la capacità termica a volume costante C_v è proporzionale alla varianza della distribuzione in energia di un sistema:

$$k_B T^2 C_v = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (24.22)$$

La divergenza del calore specifico c_v per $T \rightarrow T_c$ significa che le fluttuazioni in energia del sistema diventano molto grandi.

Anche la compressibilità isoterma diverge al punto critico, indicando la presenza di larghe fluttuazioni di densità.

24.5 La teoria di Van der Waals

Il modello cinetico dei gas ideali consente di ricavare l'equazione di stato termica

$$pV = nRT, \quad pv = RT, \quad (24.23)$$

rispettivamente per n moli o per una mole, in base ad alcune assunzioni, tra cui la dimensione puntiforme delle molecole e l'assenza di interazioni.

La teoria di Van der Waals, sviluppata nel 1873, è utile

- per descrivere il comportamento dei gas reali,
- per interpretare qualitativamente la transizione di fase liquido-vapore.

Per comprendere la teoria di Van der Waals è necessaria una breve introduzione alle forze di interazione tra le molecole di un gas.

24.5.1 Forze di interazione molecolari

Forze di attrazione

Le deboli forze di attrazione tra molecole elettricamente neutre con gusci elettronici completi vanno sotto il nome di forze di Van der Waals. L'attrazione tra molecole non polari è dovuta alle forze di dipolo fluttuante. Per fissare le idee, consideriamo un gas monoatomico (un gas nobile), in cui le molecole sono atomi singoli, e seguiamo un approccio fenomenologico semplificato.

Anche se un atomo è elettricamente neutro, la sua nube elettronica con carica negativa oscilla rispetto alla carica nucleare positiva puntiforme: l'atomo singolo si comporta come un oscillatore armonico quantistico.

Il dipolo elettrico istantaneo $\vec{p}_1$ dovuto all'oscillazione della carica di un atomo 1 crea un campo elettrico istantaneo di intensità E proporzionale a p_1/r^3 alla distanza r . Tale campo elettrico induce a sua volta un dipolo elettrico istantaneo in un vicino atomo 2, di modulo pari a $p_2 = \alpha E \propto \alpha p_1/r^3$ (dove α è la polarizzabilità atomica).

I due dipoli si attraggono. L'interazione tra i due dipoli causa una riduzione di energia proporzionale a $p_1 p_2 / r^3$, ovvero a $\alpha p_1^2 / r^6$.

La forza di attrazione dovuta ai dipoli fluttuanti è pertanto descritta da un'energia potenziale $-A/r^6$, dove A è un'opportuna costante.

Forze di repulsione

La repulsione tra due atomi (o molecole) è dovuta al principio di esclusione di Pauli. L'andamento dell'energia potenziale presenta una forte pendenza negativa in funzione di r . Varie forme analitiche vengono utilizzate per approssimarne l'andamento. L'andamento repulsivo dell'energia potenziale viene spesso rappresentato dall'espressione B/r^{12} .

Il potenziale di Lennard-Jones e l'approssimazione di sfere rigide

L'energia potenziale totale (repulsiva + attrattiva) assume la forma detta di Lennard-Jones

$$E_p = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}. \quad (24.24)$$

Nell'approssimazione di sfere rigide, la parte repulsiva dell'energia potenziale viene approssimata da un valore infinito.

24.5.2 L'equazione di Van der Waals

L'equazione di stato di Van der Waals per i gas reali si ottiene modificando in modo fenomenologico l'equazione del gas ideale (24.23), per cui la pressione è $p = RT/v$, tenendo conto

- del volume finito delle molecole, dovuto alla presenza delle forze di repulsione, e schematizzato nel modello a sfere rigide;
- delle forze di attrazione tra le molecole.

Volume finito delle molecole

Il volume reale a disposizione delle molecole viene modificato rispetto al valore che compare nell'equazione di stato (24.23) del gas ideale:

$$v \rightarrow v - b, \quad V \rightarrow V - nb, \quad (24.25)$$

dove b è un parametro fenomenologico, detto volume escluso (per una mole).

Esempio: Consideriamo un modello a sfere rigide di diametro d . La presenza della generica molecola 1 toglie al centro della molecola 2 la disponibilità delle posizioni all'interno di un volume $4\pi d^3/3$. Per una mole, trascurando l'effetto di superficie sulle pareti del recipiente, si ha $b = (1/2)N_0(4/3)\pi d^3 = 4N_0v_{\text{mol}}$, dove $v_{\text{mol}} = \pi d^3/6$ è il volume di una molecola e N_0 è il numero di Avogadro. Il volume escluso b è 4 volte il volume totale delle molecole. Il modello è piuttosto crudo: le molecole reali non sono sfere rigide; il volume escluso b dipende, in particolare alle alte pressioni, dalle caratteristiche delle forze repulsive.

Tenendo conto del volume escluso, la pressione si esprime come

$$p = \frac{RT}{v - b}, \quad p = \frac{nRT}{V - nb} \quad (24.26)$$

Forze di attrazione tra le molecole

Le forze di attrazione molecolare hanno risultante non nulla per le molecole vicine alle pareti del recipiente (entro il raggio d'azione delle forze molecolari). Il loro effetto è di ridurre la pressione esercitata sulle pareti del recipiente rispetto alla pressione del gas ideale.

Tale effetto di riduzione è proporzionale al prodotto di due fattori

1. la frequenza degli urti delle molecole, a sua volta proporzionale alla densità $1/v$,
2. la risultante delle forze su ogni molecola, a sua volta ancora proporzionale alla densità $1/v$.

La pressione del gas ideale va quindi modificata per divenire (per una mole o per n moli)

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}, \quad (24.27)$$

dove a è una costante fenomenologica, determinata dall'esperimento.

L'equazione di stato

Riaggiustando la (24.27) si ottiene l'equazione di stato di Van der Waals; per una mole,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT \quad (24.28)$$

Per n moli,

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (24.29)$$

L'equazione di Van der Waals si basa su considerazioni piuttosto crude; il suo interesse è legato all'accordo qualitativo con l'esperienza.

24.5.3 Derivazione statistica dell'equazione di Van der Waals

Una derivazione alternativa dell'equazione di Van der Waals, di applicabilità più generale, è basata su considerazioni di natura statistica. Ancora conviene partire dal caso del gas ideale per poi modificarlo opportunamente.

Statistica del gas ideale monoatomico

Nel gas ideale monoatomico l'energia di ogni particella è puramente cinetica, e le particelle possono essere trattate come indipendenti. La funzione di partizione di particella singola è

$$z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \simeq \int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon, \quad (24.30)$$

dove si è posto per brevità $k = k_B$ (costante di Boltzman) e si è approssimata la distribuzione dei valori discreti con una distribuzione continua di valori. La densità degli stati $g(\epsilon)$ è legata all'energia ϵ e al volume V dalla relazione

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} V \sqrt{\epsilon} d\epsilon, \quad (24.31)$$

per cui la funzione di partizione di particella singola diviene

$$z = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad (24.32)$$

dove $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ è detta "lunghezza d'onda termica di De Broglie".

Nota: Possiamo lavorare con le statistiche quantistiche al limite classico, cioè utilizzare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per particelle indistinguibili, perché $n_i \ll g_i$.

La funzione di partizione per un sistema di N particelle identiche è

$$Z = z^N / N! \quad (24.33)$$

Facendo uso della funzione di Helmholtz $F = -kT \ln Z$, la pressione si esprime come

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{kTN}{V} = \frac{nRT}{V}. \quad (24.34)$$

Abbiamo quindi ritrovato l'equazione di stato del gas ideale.

Statistica del gas di Van der Waals

Per un gas reale, l'interazione intermolecolare può essere rappresentata, nell'approssimazione di sfere rigide di diametro d , dall'energia potenziale

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{per } r < d \\ -\epsilon'(d/r)^6 & \text{per } r \geq d \end{cases} \quad (24.35)$$

La dimensione delle molecole è tenuta in conto semplicemente sostituendo il volume V nell'espressione della funzione di partizione del gas ideale (24.32) con

$$V - Nb', \quad b' = 2\pi d^3/3, \quad (24.36)$$

dove N è il numero totale di molecole e $b' = 4v_{\text{mol}}$ è il contributo al volume escluso di una singola molecola.

La forza di attrazione rende le molecole non indipendenti. Si può superare la difficoltà supponendo che ogni molecola si muova in un *campo medio*, cioè in un campo di energia potenziale costante generato dall'interazione media con tutte le altre molecole:

$$\phi = \int_d^\infty u(r) \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr = -2 \frac{N}{V} \epsilon' b' = -2a' \frac{N}{V}. \quad (24.37)$$

Nel campo medio le particelle possono essere considerate come indipendenti. La funzione di partizione di particella singola (24.32) viene modificata con l'aggiunta del fattore di Boltzmann $\exp(-\phi/2kT)$ (il fattore 2 a denominatore serve perché l'energia d'interazione è condivisa da due molecole)

$$z = \frac{(V - Nb') e^{Na'/V kT}}{\Lambda^3}, \quad (24.38)$$

e la funzione di partizione del sistema è ancora $Z = z^N/N!$.

È facile vedere che la pressione è ora

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{kTN}{V - Nb'} - \frac{N^2 a'}{V^2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (24.39)$$

24.5.4 Le isoterme di Van der Waals

Per un fissato valore di T , la (24.27) è l'equazione dell'isoterma corrispondente:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (24.40)$$

L'andamento tipico delle isoterme di Van der Waals è mostrato in Fig. 24.6, a sinistra.

Ad alte temperature, il secondo termine a destra si può trascurare, e il grafico dell'equazione si riduce ad un'iperbole, come per il gas ideale, salvo che v è sostituito da $v - b$.

A temperature basse il grafico diviene più complicato; le isoterme assumono un andamento oscillante.

È utile confrontare il comportamento oscillante di un'isoterma di Van der Waals a bassa temperatura $a - b - c - d - e - f - g$ con l'isoterma sperimentale corrispondente $a - b - f - g$ (Fig. 24.6, a destra).

- tratto $a - b$: l'isoterma di Van der-Waals corrisponde all'isoterma sperimentale del liquido in equilibrio stabile;
- tratto $b - c$: l'isoterma di Van der-Waals riproduce il possibile andamento sperimentale relativo al liquido surriscaldato;
- tratto $c - d - e$: questo tratto dell'isoterma di Van der-Waals corrisponde a stati termodinamicamente instabili (con compressibilità negativa), non realizzabili sperimentalmente;

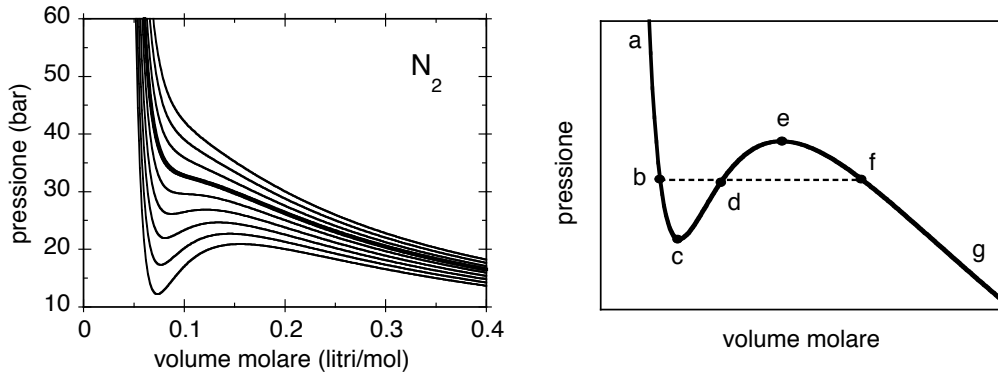


Figura 24.6: A sinistra: isoterme di Van der Waals per l'azoto; la linea più grossa rappresenta l'isoterma critica ($T_c = 126\text{ K}$). A destra: un'isoterma a temperatura inferiore alla temperatura critica T_c (linea continua); la linea tratteggiata rappresenta l'andamento sperimentale tra i punti b ed f .

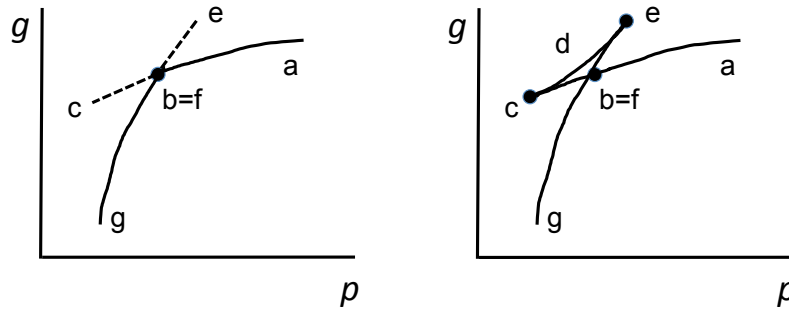


Figura 24.7: Dipendenza dell'energia libera di Gibbs molare dalla pressione a temperatura costante. A sinistra la situazione reale. A destra per un'isoterma di Van der Waals. Le lettere individuano i punti corrispondenti in Fig. 24.6.

- tratto $e - f$: l'isoterma di Van der-Waals riproduce il possibile andamento sperimentale relativo al vapore soprasaturo;
- tratto $f - g$ l'isoterma di Van der-Waals corrisponde all'isoterma sperimentale del vapore in equilibrio stabile.

Tra il punto b e il punto f , nella zona di coesistenza liquido–vapore sotto la curva a campana, c'è quindi una significativa discrepanza tra l'isoterma di Van der Waals (oscillante) e l'isoterma sperimentale (isobara).

24.5.5 Energia libera di Gibbs

Il significato delle isoterme di Van der Waals a bassa temperatura può essere chiarito considerando la dipendenza dell'energia libera di Gibbs molare g dalla pressione p a temperatura costante. Si riveda, in proposito, la Fig. 23.2 del § 23.1.

Consideriamo qui, in Fig. 24.7, solo le due fasi liquido e vapore.

Nella situazione reale (figura di sinistra) il tratto $a - b$ corrisponde alla fase liquida, il tratto $f - g$ alla fase vapore. Le due linee tratteggiate si riferiscono alle fasi metastabili del liquido surriscaldato ($b - c$) e del vapore soprasaturo ($e - f$).

Nelle isoterme di Van der Waals (figura di destra) è presente anche il tratto $c - d - e$.

Considerazioni di stabilità

La compressibilità isoterma

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T \quad (24.41)$$

- è positiva, $\chi_T > 0$, per stati stabili o metastabili
tratti $(a - b - c)$ e $(e - f - g)$ nelle Fig. 24.6 e 24.7
- è negativa, $\chi_T < 0$, per stati non stabili
tratto $(c - d - e)$ nelle Fig. 24.6 e 24.7

Raccordo teoria–esperimento

La teoria di Van der Waals non fornisce la pressione di vapore satura ad una data temperatura (isobara sperimentale tratteggiata nella Fig. 24.6, a destra).

La posizione dell'isobara può essere determinata in base a considerazioni sull'energia libera di Gibbs. Infatti, dalla relazione

$$dg = -s dT + v dp \quad (24.42)$$

si ricava che su un qualsiasi tratto di isoterma

$$\Delta g = \int_1^2 v dp. \quad (24.43)$$

Consideriamo il percorso chiuso $b - c - d - e - f - d - b$ della Fig. 24.6. Deve essere evidentemente

$$\Delta g = \int v dp = 0. \quad (24.44)$$

Ciò significa che le aree delle due figure racchiuse dalle curve $(b - c - d - b)$ e $(d - e - f - d)$ devono essere uguali. In altri termini, data un'isoterma di Van der Waals, l'isobara di equilibrio liquido–vapore è univocamente determinata dal fatto che deve annullarsi l'integrale (24.44).

24.5.6 Lo stato critico

Riscriviamo l'equazione dell'isoterma di Van der Waals (24.28) nella forma

$$pv^3 - (bp + RT) v^2 + av - ab = 0. \quad (24.45)$$

Se imponiamo un valore definito di pressione $p = p_0$, il membro di sinistra della (24.45) diviene un polinomio di terzo grado nella sola variabile v . Il polinomio di terzo grado ha tre radici reali, distinte oppure coincidenti, corrispondenti alle intersezioni dell'isoterma di Van der Waals con l'isobara $p = p_0$.

Per le isoterme ad alta temperatura il polinomio ha una sola radice v_0 per qualsiasi valore di pressione p_0 .

Per le isoterme a bassa temperatura esistono valori di pressione p_0 per i quali il polinomio ha tre radici distinte, v_1, v_2, v_3 . Come abbiamo visto sopra, è sperimentalmente rilevante il valore p_0 dell'isobara che soddisfa la (24.44).

Al crescere della temperatura, le tre radici v_1, v_2, v_3 si avvicinano e, per una ben definita temperatura, la temperatura critica T_{cr} , finiscono per coincidere. L'equazione (24.45) deve assumere la forma

$$p_{cr} (v - v_{cr})^3 = 0, \quad (24.46)$$

dove p_{cr} è la pressione dell'isobara corrispondente.

Riscriviamo la (24.45) con i parametri p_{cr} e T_{cr} e confrontiamola con lo sviluppo (24.46):

$$\begin{aligned} p_{cr} v^3 - (bp_{cr} + RT_{cr}) v^2 + av - ab &= 0, \\ p_{cr} v^3 - 3p_{cr} v_{cr} v^2 + 3p_{cr} v_{cr}^2 v - p_{cr} v_{cr}^3 &= 0. \end{aligned} \quad (24.47)$$

Uguagliando i coefficienti dei termini simili, si ottengono i valori critici di volume molare, pressione e temperatura in funzione dei parametri a, b di Van der Waals:

$$v_{\text{cr}} = 3b, \quad p_{\text{cr}} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\text{cr}} = \frac{8a}{27Rb} \quad (24.48)$$

Si può verificare che lo stesso risultato si ottiene imponendo che l'isoterma critica abbia un flesso in corrispondenza del punto critico,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0, \quad (24.49)$$

dove la pressione p è data dalla (24.40).

La teoria di Van der Waals è quindi in grado di prevedere l'esistenza del punto critico.

Dalla (24.48) si può vedere che secondo la teoria di Van der Waals i valori critici sono legati dalla relazione

$$\frac{RT_{\text{cr}}}{p_{\text{cr}}v_{\text{cr}}} = K_{\text{cr}} = 2.67, \quad (24.50)$$

dove la costante K_{cr} è detta coefficiente critico. Sperimentalmente si osservano valori di K_{cr} maggiori di quello previsto dalla teoria, ad esempio 3.03 per H_2 e 4.49 per CO_2 .

Legge degli stati corrispondenti

L'andamento qualitativo delle isoterme di Van der Waals è uguale per tutti i gas reali. I parametri a e b che compaiono nell'equazione (24.28) sono però diversi per gas diversi.

È possibile eliminare i valori di a e b dall'equazione di Van der Waals introducendo i tre parametri ridotti:

$$\pi = \frac{p}{p_{\text{cr}}}, \quad \omega = \frac{v}{v_{\text{cr}}}, \quad \tau = \frac{T}{T_{\text{cr}}}. \quad (24.51)$$

Sostituendo $p = \pi p_{\text{cr}}, v = \omega v_{\text{cr}}, T = \tau T_{\text{cr}}$ nell'equazione di Van der Waals (24.28) si ottiene

$$\left(\pi p_{\text{cr}} + \frac{a}{\omega^2 v_{\text{cr}}^2}\right)(\omega v_{\text{cr}} - b) = R \tau T_{\text{cr}}. \quad (24.52)$$

Sostituendo ulteriormente i valori $p_{\text{cr}}, v_{\text{cr}}, T_{\text{cr}}$ dati dalla (24.48) e semplificando si ottiene infine l'equazione di stato ridotta, valida (approssimativamente) per tutti i gas reali:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau. \quad (24.53)$$

24.5.7 Proprietà termodinamiche del gas di Van der Waals

Energia interna

Esprimiamo il differenziale dell'energia interna molare in funzione di T e V :

$$\begin{aligned} du &= T ds - p dv = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv - p dv \\ &= c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv \end{aligned} \quad (24.54)$$

Per il *gas ideale*,

$$p = \frac{RT}{v}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{p}{T} \quad (24.55)$$

per cui la (24.54) diviene

$$du = c_v dT. \quad (24.56)$$

L'energia interna dipende solo dalla temperatura.

Per un *gas di Van der Waals*

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} \quad (24.57)$$

per cui la (24.54) diviene

$$du = c_v dT + \left[\frac{TR}{v-b} - p \right] dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv. \quad (24.58)$$

Per un gas di Van der Waals l'energia interna dipende anche dal volume, perché dal volume dipende l'intensità delle forze di attrazione: aumentando il volume molare aumentano le distanze medie tra le molecole e quindi aumenta l'energia potenziale d'interazione.

Effetto Joule: espansione libera

Riprendiamo in considerazione l'espansione libera (introdotta al § 10.4).

In accordo con la (24.54), il coefficiente di Joule è

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = -\frac{1}{c_v} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] \quad (24.59)$$

Per il *gas ideale*, tenendo conto della (24.55), si ha

$$\eta = 0. \quad (24.60)$$

Per un *gas di Van der Waals*, tenendo conto della (24.57), si ha

$$\eta = -\frac{1}{c_v} \frac{a}{v^2} < 0; \quad (24.61)$$

l'espansione libera di Joule provoca sempre il raffreddamento del gas di Van der Waals. Aumentando il volume, ad energia molare costante, aumenta l'energia potenziale e deve quindi ridursi l'energia cinetica media, legata alla temperatura.

Entalpia

Esprimiamo il differenziale dell'entalpia molare in funzione di T e p :

$$\begin{aligned} dh &= T ds + v dp = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp + v dp \\ &= c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp. \end{aligned} \quad (24.62)$$

Effetto Joule-Thomson

Riprendiamo in considerazione l'espansione di Joule-Thomson (introdotta al § 10.5).

In accordo con la (24.62), il coefficiente di Joule-Thomson è

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \quad (24.63)$$

Per il *gas ideale*, ricordando l'equazione di stato, è facile verificare che $\mu_J = 0$.

Passiamo ora al *gas di Van der Waals*. Poiché la derivata di v rispetto a T è di difficile calcolo per l'equazione di Van der Waals, conviene sostituire, facendo uso dell'identità (7.51),

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (24.64)$$

ed esprimere il coefficiente di Joule-Thomson come

$$\mu_J = -\frac{1}{c_p} \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}. \quad (24.65)$$

Sostituendo al numeratore della (24.65)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (24.66)$$

ed approssimando la derivata al numeratore con l'espressione del gas ideale

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \simeq -\frac{RT}{v^2} \quad (24.67)$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \mu_J &\simeq \frac{1}{c_p} \frac{v^2}{RT} \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{RTv}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2} \right] \\ &\simeq \frac{1}{c_p} \left[\frac{2a}{RT} + \frac{v^2}{v-b} - \frac{v^3}{(v-b)^2} \right] \\ &\simeq \frac{1}{c_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right]. \end{aligned} \quad (24.68)$$

Dalla (24.68) si può vedere che

- se $2a/RT > b$ l'espansione provoca raffreddamento
- se $2a/RT < b$ l'espansione provoca riscaldamento

Consideriamo, nell'approssimazione di sfere rigide, i due casi limite:

1. Molecole puntiformi, cioè $b = 0$; in tal caso l'espansione di Joule-Thomson provoca raffreddamento: $\mu_J \simeq 2a/c_p RT$.
2. Assenza di forze intermolecolari, cioè $a = 0$; in tal caso l'espansione di Joule-Thomson provoca riscaldamento: $\mu_J \simeq -b/c_p$.

Capitolo 25

Sistemi a molti componenti

Nel § 23.2, per determinare il numero massimo di fasi che possono coesistere per un sistema a un componente, abbiamo introdotto la regola delle fasi di Gibbs (23.11)

$$f = 2 - (\phi - 1) \quad \text{cioè} \quad \boxed{f = 3 - \phi}, \quad (25.1)$$

dove f è il numero delle variabili libere, 2 sono le variabili disponibili (tipicamente T e p), ϕ è il numero di fasi compresenti.

Abbiamo anche visto che, per un sistema con c componenti, la regola delle fasi, se non ci sono reazioni chimiche, diviene la (23.12)

$$f = 2 + c\phi - c(\phi - 1) - \phi, \quad \text{cioè} \quad \boxed{f = 2 + c - \phi} \quad (25.2)$$

In questo capitolo affronteremo più in dettaglio il problema dell'equilibrio di fase per sistemi contenenti più di un componente.

Incominceremo con alcuni semplici esempi (§ 25.1), per passare poi ad una dimostrazione della regola delle fasi di Gibbs per il caso di assenza di reazioni chimiche (§ 25.2).

Ci occuperemo poi più approfonditamente dei sistemi solidi a due componenti (§ 25.3).

25.1 Esempi

Partiamo, come nel § 23.2, dall'espressione generale

$$(\text{variabili libere}) = (\text{variabili disponibili}) - (\text{vincoli}), \quad (25.3)$$

e vediamo come questa espressione si adatta ad alcuni casi significativi.

Esempio 1

Consideriamo un sistema contenente $c=4$ componenti che formano una sola fase, $\phi=1$, ed in cui *non* avvengono reazioni chimiche.

Le variabili disponibili sono:

- > le due variabili di stato p, T
- > i $c=4$ valori delle frazioni molari x_i dei 4 componenti

L'unico vincolo è rappresentato dalla somma sulle frazioni molari, $\sum x_i = 1$.

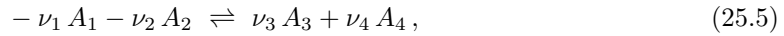
Pertanto il numero di variabili libere (gradi di libertà) è

$$f = 2 + 4 - 1 = 5. \quad (25.4)$$

Si possono variare arbitrariamente temperatura, pressione e tre delle quattro frazioni molari.

Esempio 2

Consideriamo ancora, come nell'Esempio 1, un sistema contenente $c=4$ componenti che formano una sola fase, $\phi=1$. Supponiamo però che ora nel sistema possa avvenire la reazione chimica



dove A_i sono le specie chimiche e ν_i i coefficienti stechiometrici, secondo la nomenclatura adottata nel § 11.4.

L'equilibrio chimico richiede che sia verificata la (11.53):

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0, \quad (25.6)$$

dove μ_k sono i potenziali chimici dei 4 componenti.

La (25.6) rappresenta un ulteriore vincolo al sistema, che si aggiunge a quello già considerato nell'Esempio 1.

Pertanto il numero di variabili libere (gradi di libertà) è in questo caso

$$f = 2 + 4 - 2 = 4. \quad (25.7)$$

Esempio 3

Consideriamo un sistema contenente $c=3$ componenti che formano $\phi=2$ fasi, ed in cui *non* avvengono reazioni chimiche. Le variabili disponibili sono:

- > le due variabili di stato p, T
- > i $c \times \phi = 6$ valori delle frazioni molari dei 3 componenti in ciascuna delle due fasi

Ci sono 5 equazioni di vincolo:

- > $\phi=2$ vincoli sulle frazioni molari dei 3 componenti $\sum x_i = 1$ in ciascuna delle due fasi
- > $3=c(\phi-1)$ equazioni di equilibrio tra le $\phi=2$ fasi per ognuno dei $c=3$ componenti

Pertanto il numero di variabili libere (gradi di libertà) è

$$f = 2 + c\phi - \phi - c(\phi-1) = 2 + 6 - 2 - 3 = 3 \quad (25.8)$$

25.2 Regola delle fasi, dimostrazione

Vogliamo ora dare una dimostrazione generale della regola delle fasi (25.2) per un sistema chiuso a più componenti, *in assenza di reazioni chimiche*.

25.2.1 Numero totale di variabili

Il calcolo del numero totale di variabili è relativamente semplice, come abbiamo visto negli esempi precedenti. Per un sistema con c componenti presenti in un numero ϕ di fasi, il numero totale di variabili è $2 + c\phi$:

- > 2 sono le variabili di stato p, T
- > $c\phi$ sono i valori delle frazioni molari dei c componenti in ciascuna delle ϕ fasi

25.2.2 Numero di vincoli

Il calcolo del numero di vincoli è più complesso, e si basa su due distinte considerazioni.

1.

La condizione di equilibrio per un sistema con temperatura T e pressione p fisse ($dT = 0, dp = 0$) è data dal minimo della funzione di Gibbs, cioè, secondo la (8.46), da

$$dG = \sum_k \mu_k^\alpha dn_k^\alpha + \sum_k \mu_k^\beta dn_k^\beta + \dots \sum_k \mu_k^\phi dn_k^\phi = 0, \quad (25.9)$$

dove ogni sommatoria riguarda una diversa fase ($\alpha, \beta, \dots$) e l'indice k numera i diversi componenti. I differenziali dn_k nella (25.9) non possono assumere valori arbitrari. Le quantità di ogni singolo componente possono essere scambiate tra le diverse fasi ma non possono variare per l'intero sistema chiuso. Esistono quindi c vincoli sui differenziali dn :

$$\sum_{\text{fasi}} dn_1 = 0, \quad \sum_{\text{fasi}} dn_2 = 0, \quad \dots \quad \sum_{\text{fasi}} dn_c = 0. \quad (25.10)$$

Il problema del minimo vincolato per la funzione di Gibbs si risolve con il consueto metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Le c equazioni (25.10), ciascuna moltiplicata per un diverso fattore λ_k , vengono sommate alla (25.9). In questo modo i differenziali dn_k divengono indipendenti. Si trova facilmente che la condizione di equilibrio è espressa dalle c equazioni:

$$\begin{aligned} -\lambda_1 &= \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\phi \\ -\lambda_2 &= \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\phi \\ &\dots \\ -\lambda_c &= \mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^\phi \end{aligned} \quad (25.11)$$

Le (25.11) esprimono il fatto che, all'equilibrio, i potenziali chimici di ognuno dei c componenti sono uguali nelle diverse fasi. Ognuna delle c equazioni (25.11) contiene $\phi - 1$ uguaglianze. In totale quindi la condizione di minimo della funzione di Gibbs dà origine ad un numero $c(\phi - 1)$ di vincoli.

2.

Un'ulteriore serie di vincoli è dovuta al fatto che le caratteristiche del sistema non cambiano se il numero di moli di ognuno dei c componenti è moltiplicato per un fattore di scala all'interno di una singola fase.

Ci sono quindi ϕ equazioni (una per ogni fase)

$$\sum_k x_k^\alpha = 1, \quad \sum_k x_k^\beta = 1, \quad \dots \quad \sum_k x_k^\phi = 1, \quad (25.12)$$

dove le x_k rappresentano le frazioni molari del componente k all'interno di ciascuna fase. In totale quindi la condizione sui fattori di scala dà origine a ulteriori ϕ vincoli.

25.2.3 Risultato finale

In conclusione, per un sistema chiuso con c componenti e ϕ fasi, in assenza di reazioni chimiche, il numero f di variabili libere è, come anticipato nella (23.12),

$$f = \underbrace{2 + c\phi}_{\text{variabili totali}} - \underbrace{c(\phi - 1) - \phi}_{\text{vincoli}} \quad \text{cioè} \quad \boxed{f = 2 + c - \phi}. \quad (25.13)$$

Nota: In presenza di reazioni chimiche il numero di vincoli cresce. La trattazione non è però generalmente semplice e non ce ne occupiamo in questa sede.

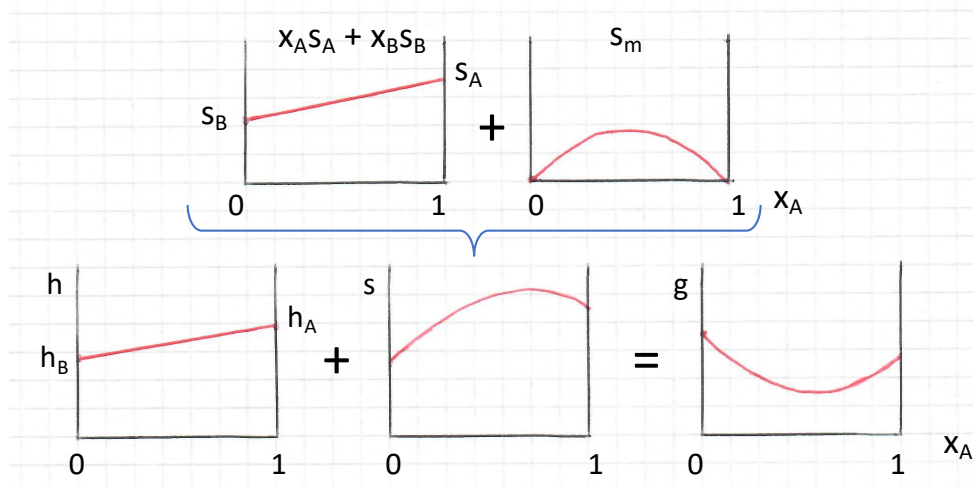


Figura 25.1: In basso: andamento delle tre funzioni h , s , e g in funzione della frazione molare x_A per una miscela solida binaria ideale mantenuta a temperatura e pressione costanti. In alto sono separati i due contributi all'entropia.

25.3 Sistemi solidi a due componenti

Vogliamo ora studiare più in dettaglio il caso, già parzialmente affrontato nel § 22.6, dei sistemi con $c = 2$ componenti, che chiameremo A e B . Considereremo il caso importante dei sistemi solidi binari, come le leghe metalliche, ad esempio l'acciaio (lega ferro - carbonio).

Per un sistema a due componenti la regola delle fasi (25.13) si riduce a $f = 4 - \phi$.

Il numero massimo di variabili libere f è quindi 3 (nel caso esista una sola fase, $\phi=1$). Nel caso di una sola fase, le variabili indipendenti sono temperatura T , pressione p e la frazione molare di uno dei due componenti, ad esempio x_A .

25.3.1 Entalpia, entropia e funzione di Gibbs

Per comprendere il comportamento dei sistemi solidi a due componenti è necessario studiare il ruolo dell'entalpia H , dell'entropia S e dell'energia libera di Gibbs G , le cui quantità molari sono legate dalla relazione

$$g = h - Ts. \quad (25.14)$$

In questo § 25.3.1 considereremo sistemi semplici mantenuti a temperatura T e pressione p costanti, per cui l'unica variabile libera è la frazione molare di uno dei due componenti, ad esempio x_A (naturalmente $x_B = 1 - x_A$).

Il comportamento dei sistemi solidi a due componenti è influenzato dal rapporto tra i tre possibili tipi di interazione tra i costituenti: interazioni AA , BB e AB . Considereremo quindi tre possibili casi. Per ogni caso, considereremo i grafici di h , s , g in funzione della frazione molare x_A , che varia tra 0 ed 1.

Caso 1 - Miscela ideale: interazioni AA , BB e CC di uguale forza.

Se le diverse interazioni hanno uguale forza, l'entalpia molare $h - u + pv$ varia linearmente con la concentrazione (Fig. 25.1, in basso a sinistra):

$$h = x_A h_A + x_B h_B = h_B + (h_A - h_B) x_A. \quad (25.15)$$

L'entropia molare ha due contributi (Fig. 25.1, in alto): la somma pesata delle entropie dei componenti, che varia linearmente con la concentrazione, e l'entropia di mescolamento s_m , che è nulla

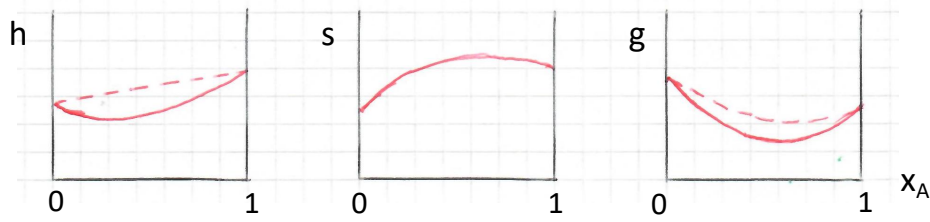


Figura 25.2: Andamento delle tre funzioni h , s , e g in funzione della frazione molare x_A per una miscela solida binaria (mantenuta a temperatura e pressione costanti) in cui l'interazione AB è *più forte* delle interazioni AA e BB . Le linee tratteggiate riportano, per confronto, l'andamento di una miscela ideale.

per $x_A = 0$ e $x_A = 1$:

$$\begin{aligned} s &= x_A s_A + x_B s_B + s_m \\ &= s_B + (s_A - s_B) x_A - R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (25.16)$$

L'andamento risultante dell'entropia molare è mostrato in Fig. 25.1, in basso al centro.

L'andamento dell'*energia libera di Gibbs* molare $g = h - Ts$ è una curva con la concavità rivolta verso l'alto (Fig. 25.1, in basso a destra).

Nota: L'espressione dell'entropia molare di mescolamento s_m che compare nella (25.16) corrisponde a quella calcolata nel § 11.2 per il mescolamento di gas ideali, equazione (11.21). La formula per i gas ideali vale anche per le soluzioni solide ideali ed è in genere una buona approssimazione anche per le soluzioni non ideali considerate qui di seguito.

Caso 2 - Miscela non ideale, con interazione AB più forte di AA e BB .

Se l'interazione AB tra componenti diversi è più forte delle interazioni AA e BB tra componenti uguali, l'andamento delle funzioni h , s e g è quello mostrato in Fig. 25.2.

L'andamento dell'entalpia molare $h = u + pv$ è diverso da quello lineare della miscela ideale (linea tratteggiata): a causa della maggior forza dell'interazione AB , l'entalpia molare è minore di quella della miscela ideale.

Di conseguenza, anche l'andamento della funzione di Gibbs molare g è diverso rispetto alla miscela ideale: il grafico, anche se qualitativamente simile, è ora caratterizzato da una concavità più profonda.

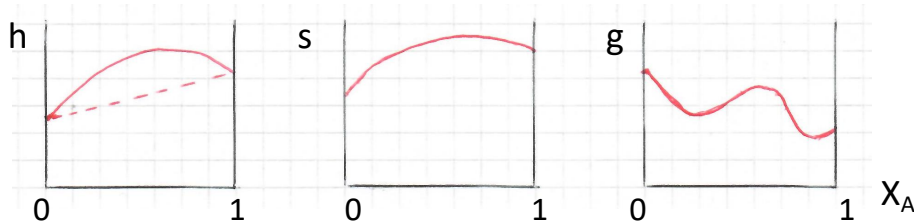


Figura 25.3: Andamento delle tre funzioni h , s , e g in funzione della frazione molare x_A per una miscela solida binaria (mantenuta a temperatura e pressione costanti) in cui l'interazione AB è *più debole* delle interazioni AA e BB . La linea tratteggiata riporta, per confronto, l'andamento per una miscela ideale.

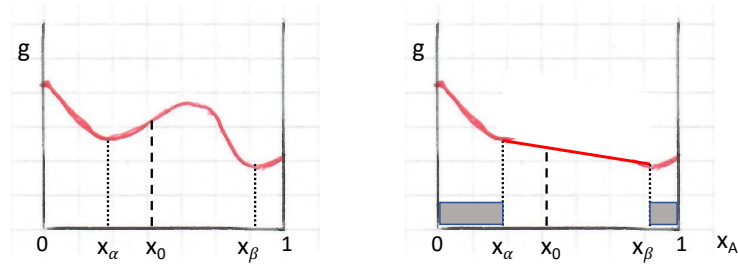


Figura 25.4: Funzione di Gibbs molare g per una miscela solida binaria (mantenuta a temperatura e pressione costanti) in cui l'interazione AB è molto più *debole* delle interazioni AA e BB .

Caso 3 - Miscela non ideale, con interazione AB più debole di AA e BB .

Se l'interazione AB tra componenti diversi è più debole delle interazioni AA e BB tra componenti uguali, l'andamento tipico delle funzioni h e s è quello mostrato in Fig. 25.3, a sinistra e al centro. A causa della minor forza dell'interazione AB , l'entalpia molare è maggiore di quella della miscela ideale: la miscela è energeticamente sfavorita.

Per deviazioni sufficientemente forti dell'andamento di h dalla linearità, l'andamento della funzione di Gibbs molare può presentarsi come quello rappresentato in Fig. 25.3, a destra: la funzione g è caratterizzata da un massimo separato da due minimi.

Analizziamo nella Fig. 25.4 le conseguenze dell'andamento della funzione di Gibbs molare g .

Siano x_α e x_β le due concentrazioni corrispondenti ai due minimi della funzione di Gibbs molare g . Per concentrazioni $x_A \leq x_\alpha$ e $x_A \geq x_\beta$, la miscela è omogenea come nei due casi precedenti: esiste una sola fase.

La situazione è più complicata per la regione intermedia $x_\alpha < x_A < x_\beta$. Consideriamo una generica concentrazione x_0 in questa regione (Fig. 25.4, a sinistra). Il corrispondente valore di g è maggiore di quello delle due fasi omogenee di concentrazioni x_α e x_β . Per il sistema è energeticamente più conveniente dividersi in *due fasi* di concentrazioni rispettivamente x_α e x_β .

Le quantità molari relative delle due fasi sono date dalla regola della leva (Fig. 25.4, a destra):

$$n_\beta = \frac{x_0 - x_\beta}{x_\beta - x_\alpha} n_0, \quad n_\alpha = \frac{x_0 - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} n_0 \quad (25.17)$$

Siamo ora in presenza di due fasi, $\phi=2$, di composizione fissa. Per la regola delle fasi, poiché temperatura e pressione sono fissate, il numero di variabili libere è zero.

25.3.2 Influenza della temperatura

Finora ci siamo limitati a considerare l'effetto della concentrazione sulla funzione di Gibbs molare g a temperatura e pressione fisse. Vogliamo ora indagare l'effetto della temperatura, mantenendo sempre fissa la pressione.

Consideriamo ancora una miscela a due componenti A e B , e supponiamo che a temperature sufficientemente basse la miscela solida possa essere presente in due diverse fasi, α e β , mentre a temperature sufficientemente alte la miscela sia un liquido omogeneo.

Vediamo come varia il grafico dell'energia libera di Gibbs molare g in funzione della concentrazione x_A per diversi valori di temperatura (Fig. 25.5).

A.

Ad una temperatura sufficientemente alta, T_4 nella Fig. 25.5, la fase liquida L ha energia libera g inferiore a quella delle due fasi solide α e β in tutto l'intervallo di valori di x_A .

C'è una sola fase (liquida) per qualsiasi valore x_A . Per la regola delle fasi, il numero di variabili libere è $f = 4 - \phi = 3$. Poiché teniamo fissa la pressione, il numero di variabili libere si riduce a $f' = 2$, temperatura e concentrazione x_A .

B.

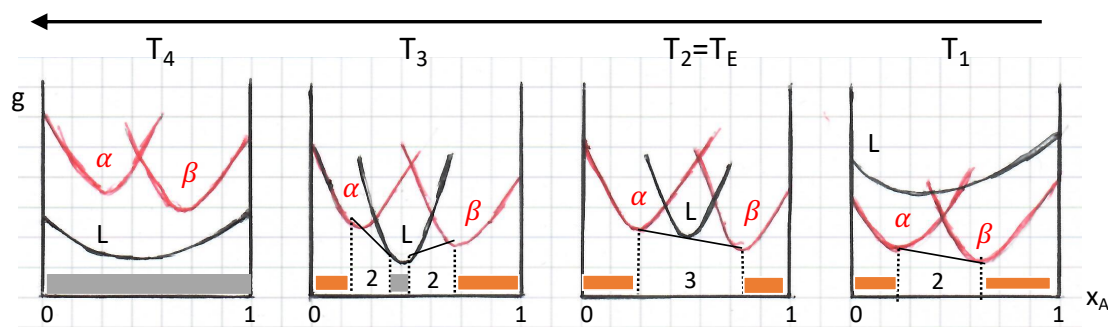


Figura 25.5: Funzione di Gibbs molare g per una miscela binaria AB a differenti temperature (decrescanti da sinistra verso destra). La fase liquida L è rappresentata da una curva scura, le due fasi solide α e β da curve rosse.

Alla temperatura T_3 in Fig. 25.5, la situazione è più complessa. Al variare di x_A il sistema presenta due regioni monofasiche cristalline (α e β), una regione monofasica liquida (L) e due regioni bifasiche ($L\alpha$ e $L\beta$).

Nelle regioni monofasiche il numero di variabili libere è $f' = 2$: temperatura e concentrazione x_A . Nelle regioni bifasiche $f' = 1$, c'è una sola variabile libera, la temperatura

C.

Alla temperatura $T_2 = T_E$ in Fig. 25.5 il sistema presenta due regioni monofasiche cristalline (α e β) ed una regione trifasica, in cui le due fasi cristalline coesistono con la fase liquida.

Nella regione trifasica $f' = 0$, non ci sono variabili libere, la temperatura è univocamente determinata. La temperatura T_E alla quale coesistono le tre fasi è detta eutettica (dal greco “eu-tektos” = ben fuso).

D.

Infine ad una temperatura sufficientemente bassa (T_1 in Fig. 25.5) sono presenti solo le fasi solide, l'energia libera del liquido è più alta in tutto l'intervallo di concentrazioni.

In due intervalli di concentrazione sono presenti le singole fasi α e β , nell'intervallo centrale coesistono le due fasi.

25.3.3 Diagrammi di stato

Come abbiamo visto sopra, per un sistema a due componenti AB mantenuto a pressione costante il numero massimo di variabili libere è due, temperatura T e concentrazione x_A .

Possiamo pertanto costruire i diagrammi di stato ponendo in ascissa la concentrazione x_A e in ordinata la temperatura T . In Fig. 25.6 è rappresentato un possibile diagramma di stato per la miscela binaria AB considerata sopra. La pressione è fissa.

Nel diagramma sono presenti:

- Tre zone monofasiche, liquido L e fasi solide α e β , nelle quali ci sono due variabili libere, temperatura T e concentrazione x_A (la pressione è fissa).
- Tre zone bifasiche di coesistenza $\alpha - L$, $\beta - L$ e $\alpha - \beta$, nelle quali c'è una sola variabile libera, la temperatura; al variare di x_A sono univocamente determinate, mediante la regola della leva, le proporzioni delle due fasi.
- Una linea, alla temperatura eutettica T_E , in cui coesistono le tre fasi L , α e β . All'eutettico non ci sono variabili libere. La temperatura è fissata. Al variare di x_A sono univocamente determinate le proporzioni reciproche delle tre fasi

È interessante considerare il processo di solidificazione di una lega binaria come quella rappresentata in Fig. 25.6. Partendo dalla fase liquida e diminuendo la temperatura la transizione alla fase solida

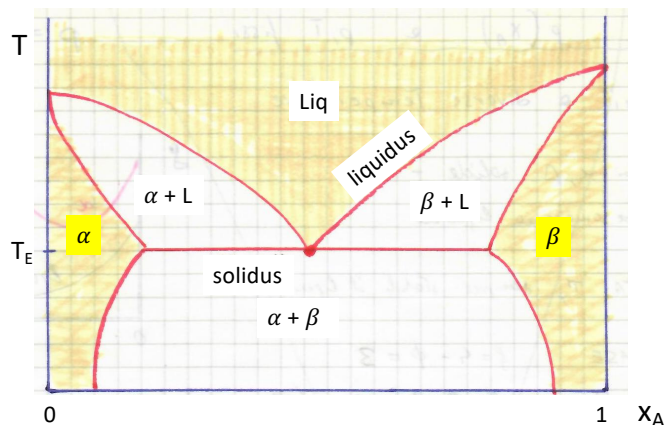


Figura 25.6: Diagramma di fase temperatura-concentrazione per una miscela binaria AB per la quale sono possibili due fasi solide α e β e la fase liquida L .

non si verifica ad una temperatura determinata. La lega passa prima da una regione di coesistenza liquido-solido (ad esempio $\alpha + L$), e alla temperatura T_E compare anche la fase β .

Esempio

Un semplice esempio di lega binaria solida è rappresentato dall'ottone, lega formata da rame Cu e zinco Zn. Il diagramma di fase della lega Cu–Zn è mostrato in Fig. 25.7.

Al variare della temperatura e della composizione si possono formare varie fasi: la fase liquida ad alta temperatura, oppure singole fasi cristalline di differente struttura ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$). Si noti anche la possibilità di compresenza di due fasi, entrambe cristalline oppure una cristallina e una liquida.

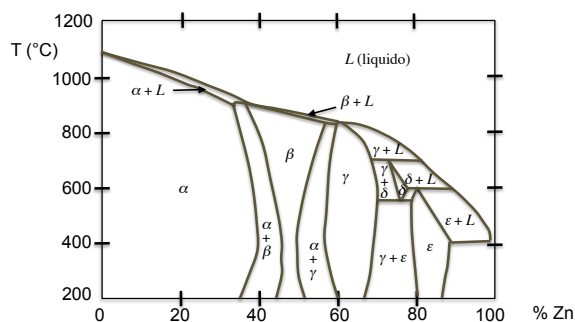


Figura 25.7: Diagramma di fase dell'ottone (lega CuZn) a pressione atmosferica in funzione della composizione (asse orizzontale, % Zn) e della temperatura (asse verticale).

Capitolo 26

Solidi non cristallini. La transizione vetrosa

Nel § 22.4 abbiamo accennato alla possibilità che alcune sostanze solide siano prive della struttura microscopica cristallina. Tali sostanze vengono classificate come solidi non-cristallini o amorfi.

Tra i solidi non cristallini, particolarmente importanti sono i vetri, che si formano quando un liquido è raffreddato in modo sufficientemente veloce da impedire, a causa della elevata viscosità, la formazione di una struttura cristallina regolare.

In questo capitolo studieremo più in dettaglio la differenza tra solidi cristallini e non cristallini (§ 26.1), per poi concentrare l'attenzione sui vetri e sugli aspetti fenomenologici della transizione vetrosa che si verifica quando un liquido raffreddato dà origine ad un vetro (§ 26.2).

La transizione vetrosa presenta peculiari aspetti termodinamici, studiati nel § 26.3; in particolare verrà approfondita la differenza tra sistemi in equilibrio stabile e metastabile e fuori equilibrio, e verranno distinti i contributi termico e configurazionale all'entropia di un sistema.

26.1 Struttura microscopica dei solidi

Alla pressione atmosferica, tutte le sostanze pure, con l'eccezione dell'elio, a temperature sufficientemente basse solidificano, cioè assumono forma e volume propri.

La grande varietà di possibili interazioni tra gli atomi per le diverse sostanze dà origine a diverse strutture a livello microscopico.

Dal punto di vista termodinamico, la configurazione di equilibrio stabile è caratterizzata da

1. minimo dell'energia libera di Gibbs $= U + pV - TS$ per un sistema mantenuto a pressione p e temperatura T fisse;
2. minimo dell'energia libera di Helmholtz $F = U - TS$ per un sistema mantenuto a volume V e temperatura T fissi.

A $T = 0$, pertanto, la condizione di equilibrio stabile è il minimo dell'entalpia $H = U + pV$ o dell'energia interna U .

26.1.1 Solidi cristallini

Considerazioni termodinamiche portano alla conclusione che le strutture stabili dei solidi a $T = 0$ debbano essere cristalline, ossia caratterizzate dalla disposizione geometricamente ordinata degli atomi (Fig. 26.1). Infatti, il minimo dell'energia (o dell'entalpia) di un intero sistema corrisponde al fatto che l'energia (o l'entalpia) sia minima in ognuna delle sue parti costituenti. La possibilità che qualsiasi parte del sistema abbia la stessa struttura di equilibrio è garantita solo dalla presenza dell'ordine cristallino a lungo raggio.

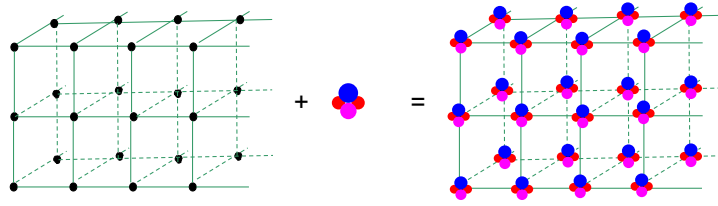


Figura 26.1: Una struttura cristallina è costituita da un reticolo geometrico regolare di punti (ad esempio come quello a destra) e da una base di atomi (come quella al centro) ripetuta in ogni punto del reticolo. Si distinguono 14 tipi di reticoli, differenti per le loro proprietà di simmetria. Una base può essere costituita da un singolo atomo o da un insieme di atomi, di numero variabile fino a qualche migliaio (nel caso ad esempio dei cristalli di proteine).

Nota: La struttura cristallina di un solido si riferisce alle posizioni medie degli atomi, intorno alle quali gli atomi oscillano a causa del moto di punto zero e delle vibrazioni termiche. Va comunque notato che cristalli con una struttura geometrica perfettamente regolare nella realtà non esistono. La presenza di difetti (vacanze, interstiziali, dislocazioni, difetti stechiometrici) è inevitabile, se non altro per ragioni statistiche.

Nel § 22.4 abbiamo visto che alcuni sistemi cristallini possono assumere e mantenere anche indefinitamente nel tempo stati che non corrispondono al minimo assoluto dell'energia libera. Si tratta di fasi metastabili, cioè stati di equilibrio che corrispondono ad un minimo relativo dell'energia libera. Un esempio tipico è rappresentato dal carbonio, la cui fase stabile a temperatura e pressione ambiente è la grafite, mentre il diamante è una fase metastabile.

26.1.2 Solidi non cristallini

Solidi privi di una struttura microscopica cristallina si possono trovare in natura (ad esempio la lava vulcanica solidificata) o possono venire prodotti artificialmente (vetri, leghe metalliche amorfe, semiconduttori amorfi). Nei solidi non-cristallini è assente l'ordine atomico a lungo raggio; vengono anche spesso chiamati solidi amorfi.

Solidi non-cristallini corrispondono termodinamicamente a stati di non equilibrio, che possono essere mantenuti per tempi estremamente lunghi a temperature relativamente basse. Una breve introduzione ai solidi non cristallini è già stata fatta nel § 22.4.

Metodi di produzione

Per ottenere un solido non cristallino, la metodologia di preparazione deve essere tale da impedire di raggiungere l'equilibrio termodinamico. Molte sostanze, ad esempio la silice SiO_2 o il germanio Ge, possono assumere le forme sia cristallina che non cristallina. La scelta di una sostanza tra la forma cristallina e la forma non cristallina è influenzata da vari fattori, tra cui il tipo di legame chimico e la velocità del processo di formazione.

Tre categorie generali possono essere distinte per i metodi di preparazione; punto di partenza può essere una fase disordinata (liquida o gassosa) o una fase ordinata cristallina.

1. Raffreddamento veloce di una fase liquida.

La formazione di una fase cristallina alla temperatura di fusione richiede la nascita di piccoli nuclei cristallini e la loro progressiva crescita. Quando la fase liquida è raffreddata, la sua viscosità cresce progressivamente. Se il raffreddamento è sufficientemente veloce, la cinetica atomica che consente i processi di nucleazione e crescita è impedita dalla crescente viscosità, il liquido diviene sotto-raffreddato e viene infine congelato in una struttura solida disordinata (struttura vetrosa).

2. *Condensazione di vapori su una superficie fredda.*

Atomi di un elemento o di una miscela di elementi, presenti in forma di vapore, possono venire depositati su un substrato solido, che viene mantenuto a temperatura sufficientemente bassa da impedire il loro ri-arrangiamento ordinato cristallino. Si possono così ottenere sottili pellicole non cristalline (film amorfi). Se la temperatura del substrato è sufficientemente alta e la velocità di deposizione sufficientemente bassa, si può invece formare una pellicola in fase cristallina.

Diversi metodi sono stati sviluppati per ottenere, da sorgenti solide, i vapori da depositare: dal riscaldamento per effetto Joule al bombardamento (“sputtering”) con fasci di ioni.

3. *Introduzione di disordine in una fase cristallina.*

L’amorizzazione di un solido cristallino può essere ottenuta con metodi diversi, ad esempio per impatto di ioni o neutroni veloci (“radiation damage”), per attrito meccanico, per impatto di onde d’urto (“shock waves”).

Influenza del legame chimico

Sebbene non esistano regole rigorose, è possibile fare alcune considerazioni generali circa il rapporto che esiste tra la natura del legame chimico e la facilità di solidificazione in una fase non cristallina. I legami non direzionali (come il legame metallico) rappresentano un vincolo molto debole per la cinetica del ri-arrangiamento atomico, cosicché i liquidi di materiali con legami isotropi cristallizzano facilmente anche con velocità di raffreddamento elevate.

Viceversa, i legami covalenti direzionali costituiscono un freno per il ri-arrangiamento atomico necessario per ottenere un cristallo a partire da un liquido, cosicché i liquidi di materiali con legami covalenti richiedono velocità di raffreddamento ridotte per cristallizzare, e possono dare origine a solidi non cristallini anche con velocità di raffreddamento relativamente basse.

26.1.3 Vetri

I vetri sono solidi non cristallini che vengono ottenuti a partire dal liquido attraverso un processo peculiare, chiamato *transizione vetrosa*.

Se il raffreddamento è sufficientemente veloce (la velocità dipende dal tipo di materiale), il liquido di una sostanza formatrice di vetro può essere raffreddato al di sotto della temperatura T_f di fusione, ossia di transizione allo stato stabile cristallino. Se il liquido è ulteriormente raffreddato, l’aumentata viscosità impedisce la cristallizzazione. Quando la viscosità raggiunge un valore tipico di 10^{13} poise ($1 \text{ poise} = 0.1 \text{ N s/m}^{-2}$), la sostanza è congelata in uno stato di non equilibrio termodinamico, che mantiene il disordine topologico dello stato liquido ma si presenta come un solido da tutti gli altri punti di vista.

Nota: La viscosità dinamica di un fluido è definita nel modo seguente. Consideriamo uno strato di fluido compreso tra due piani orizzontali che si muovono orizzontalmente nella direzione x a velocità costanti ma diverse. La forza di taglio orizzontale per unità di area A , necessaria per mantenere il moto relativo dei due piani, può essere espressa come

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv_x}{dz}, \quad (26.1)$$

dove dv_x/dz è il gradiente verticale della velocità orizzontale e η è il coefficiente di viscosità, misurato in N s m^{-2} . In genere si usa anche la vecchia unità cgs, $1 \text{ poise} = 0.1 \text{ N s m}^{-2}$.

Nel § 26.2 ci occuperemo degli aspetti fenomenologici che caratterizzano la transizione vetrosa. Nel § 26.3 considereremo invece i suoi aspetti termodinamici, particolarmente interessanti.

Qui di seguito presenteremo alcuni tipi di solidi non cristallini particolarmente significativi.

Vetri di ossidi

Molti ossidi formano facilmente solidi vetrosi. Tra i vari ossidi possiamo distinguere

- ossidi formatori di vetro, come la silice SiO_2 o l'ossido di boro B_2O_3 , che da soli possono formare vetri,
- ossidi modificatori, come Na_2O , che possono essere aggiunti agli ossidi formatori per modificare le proprietà chimiche e fisiche del vetro risultante.

A titolo di esempio, consideriamo due importanti vetri di ossidi.

1. La silice SiO_2 è uno dei più comuni formatori di vetro.

La silice può esibire varie forme cristalline (quarzo α e β , tridimite α e β , etc). Tutte le strutture cristalline sono basate su tetraedri regolari Si-O_4 congiunti agli angoli in differenti configurazioni. Ogni atomo di silicio ha quattro atomi di ossigeno primi vicini e ogni atomo di ossigeno ha due atomi di silicio primi vicini.

Nella forma vetrosa, la struttura è ancora basata su tetraedri Si-O_4 connessi agli angoli. Tuttavia, i tetraedri non sono perfettamente regolari e i gruppi tetraedrici sono connessi con orientazioni casuali. La struttura del vetro è generalmente rappresentata come una rete casuale continua (CRN, "continuous random network", vedi Fig. 26.2).

La silice è l'ingrediente principale di molti vetri commerciali, dai vetri per finestre alle bottiglie. La temperatura di transizione vetrosa della silice pura è piuttosto alta, intorno a 1500 K. Per ridurre la temperatura di transizione e migliorare la durata del vetro nel tempo, vengono aggiunti altri ossidi modificatori, come Na_2O , CaO , etc. Una tipica composizione di un vetro commerciale potrebbe essere: 70 SiO_2 , 20 Na_2O , 10 CaO .

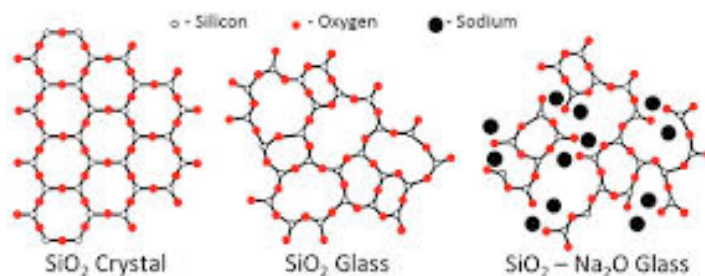


Figura 26.2: Rappresentazione schematica bidimensionale della struttura cristallina della silice SiO_2 (a sinistra), di una rete continua casuale della silice SiO_2 allo stato vetroso (al centro), e di una rete continua casuale modificata del vetro $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (a destra).

2. L'ossido di boro B_2O_3 , già considerato nel § 22.4, è probabilmente il più efficace ossido formatore di vetro. Infatti, l'ossido di boro B_2O_3 può essere cristallizzato solo con grande difficoltà. Nel vetro, ogni atomo di boro ha tre atomi di ossigeno primi vicini e ogni atomo di ossigeno ha due atomi di boro primi vicini. I triangoli BO_3 , uniti ai vertici, formano spesso anelli esagonali, detti anelli borossilici.

I vetri boro-silicati, contenenti ossidi sia di silicio che di boro, sono caratterizzati da un basso coefficiente di espansione termica e sono pertanto utilizzati nei laboratori di chimica e per produrre stoviglie resistenti al calore. Una composizione tipica è: 80.6 SiO_2 , 12.6 B_2O_3 , 4.2 Na_2O , 2.2 Al_2O_3 , 0.04 Fe_2O_3 , 0.1 CaO , 0.05 MgO , 0.1 Cl .

Vetri metallici

I primi vetri metallici sono stati ottenuti nel 1960 mediante raffreddamenti molto veloce (circa 10^6 K/s) di una lega $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ in forma di un nastro sottile. Il raffreddamento molto veloce è necessario per prevenire la formazione della struttura cristallina, facilitata dall'isotropia del legame metallico. La presenza nella lega di due atomi differenti rallenta la cristallizzazione e favorisce la formazione del vetro.

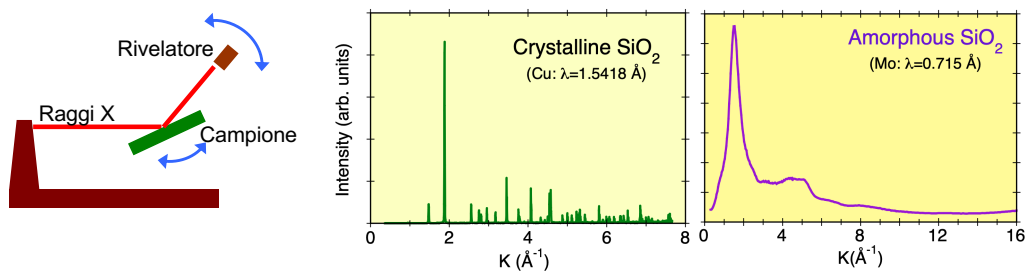


Figura 26.3: Spettri di diffrazione da polveri della silice SiO_2 cristallina (al centro) ed amorfa (a destra). La grandezza in ascissa è il modulo del vettore di scattering $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$, dove θ è l'angolo variabile di incidenza del fascio di raggi X sul campione e λ è la lunghezza d'onda dei raggi X (qui diversa per i due spettri).

Negli anni successivi, nuove leghe sono state vetrificate, le velocità di raffreddamento sono state ridotte in alcuni casi fino a 1 K/s e anche vetri metallici massivi (“bulk metallic glasses” BMG) sono ora disponibili; in genere, un grande numero di specie atomiche componenti una lega favorisce una specie di “effetto confusione” che impedisce la formazione di una struttura cristallina regolare. Metalli amorfi possono essere ottenuti anche per deposizione di vapori (sempre comunque con raffreddamento veloce) o per bombardamento di campioni cristallini.

Tra i possibili vantaggi dei metalli amorfi c'è l'assenza di microcristalli e degli interstizi tra microcristalli (bordi di grano), che garantisce una migliore resistenza alla corrosione.

26.1.4 Semiconduttori amorfi

Non tutti i solidi non cristallini sono classificabili come vetri, caratterizzati dalla transizione vetrosa. Un esempio rilevante di solidi non cristallini non vetrosi è rappresentato dai semiconduttori amorfi, ad esempi il silicio amorfo, a-Si, o il germanio amorfo, a-Ge. La produzione di semiconduttori amorfi è generalmente basata sulla deposizione di vapori. L'entità del disordine ottenuto dipende dalla temperatura del substrato. Una temperatura elevata del substrato favorisce il movimento degli atomi adsorbiti e la formazione di strutture cristalline.

Nel silicio amorfo, a-Si, un grande numero di atomi di silicio ha quattro atomi di ossigeno primi vicini, come nel cristallo; alcuni atomi di silicio sono però coordinati solo a tre atomi di ossigeno, lasciando libero il quarto legame, che può essere saturato dall'inserimento di idrogeno.

26.1.5 Informazioni sperimentali sulla struttura

La distinzione tra un solido cristallino ed un solido non cristallino è generalmente affidata, a livello macroscopico, alla diffrazione dei raggi X.

A titolo di esempio, in Fig. 26.3 sono confrontati gli spettri di diffrazione della silice (SiO_2) cristallina (quarzo) ed amorfa.

Gli spettri di diffrazione dei cristalli sono caratterizzati da picchi di intensità molto netti (picchi di Bragg), dovute all'interferenza dei raggi diffusi da una struttura atomica regolare. Il grado di cristallinità di un campione è misurato dalla presenza e dall'intensità dei picchi di Bragg.

Nei solidi non cristallini, e quindi anche nei vetri come la silice amorfa, i picchi di Bragg sono assenti, e gli spettri sono caratterizzati da strutture molto larghe e prive di separazione.

Un'opportuna analisi dei picchi di diffrazione dei solidi cristallini consente in genere la ricostruzione della struttura tridimensionale (reticolo + base).

Per i solidi non cristallini (e per i liquidi) l'analisi degli spettri di diffrazione consente di ottenere solo una descrizione statistica unidimensionale in termini di distribuzione radiale (RDF, radial distribution function) delle distanze tra atomi (Fig. 26.4).

Va comunque notato che nei solidi non cristallini, anche se manca l'ordine a lungo raggio, un tipo di ordine a corto raggio è comunque presente. L'ordine a corto raggio è connesso alle correlazioni tra

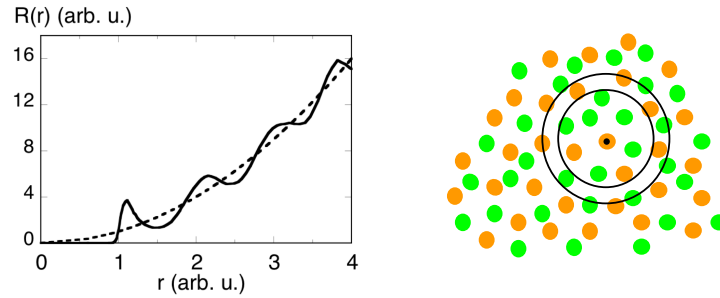


Figura 26.4: A sinistra: tipica funzione di distribuzione radiale (RDF) ottenuta dall'analisi dello spettro di diffrazione di un materiale non cristallino; la linea tratteggiata corrisponde a $4\pi r^2 \rho$, dove ρ è la densità media del materiale. La funzione RDF misura le fluttuazioni medie di densità nell'intorno di ogni atomo dovute alla presenza degli altri atomi (proiezione bidimensionale a destra)

atomi primi vicini, dovute alla direzionalità dei legami nelle strutture covalenti o al “close packing” delle strutture metalliche. L'ordine a corto raggio dà origine al primo picco nella distribuzione radiale RDF. Le strutture presenti nella RDF oltre il primo picco sono dovute a qualche forma di ordine statistico a medio raggio.

26.2 La transizione vetrosa: aspetti fenomenologici

La transizione dallo stato liquido allo stato vetroso, chiamata transizione vetrosa, presenta caratteristiche sperimentali ben distinte quelle della transizione del primo ordine tra un liquido ed un solido cristallino.

La Fig. 26.5 sintetizza in modo schematico le principali differenze tra la transizione vetrosa e la cristallizzazione di una sostanza, fissando l'attenzione sul volume V , sull'entalpia H e sulle loro derivate prime rispetto alla temperatura.

Supponiamo di partire dalla fase liquida e di diminuire progressivamente la temperatura.

Transizione del primo ordine liquido $\rightarrow$ cristallo

Se la velocità di raffreddamento è sufficientemente bassa, la fase liquida si trasforma nella fase cristallina alla temperatura di fusione T_m ($m = \text{melting}$). Si tratta di una transizione del primo ordine (§ 23.4) tra due fasi in equilibrio termodinamico, rappresentata in Fig. 26.5 dalle linee tratteggiate.

Il volume V subisce una discontinuità alla temperatura T_m (per la maggior parte delle sostanze una riduzione di volume), cui corrisponde una divergenza del coefficiente di espansione termica.

Anche l'entalpia H subisce una discontinuità alla temperatura T_m ; la variazione ΔH corrisponde al calore latente, ossia al calore emesso dalla sostanza nel passaggio dallo stato liquido allo stato cristallino. Alla discontinuità di H corrisponde una divergenza della capacità termica C_p .

Transizione vetrosa

Se la velocità di raffreddamento è sufficientemente elevata, il liquido può scendere sotto la temperatura di fusione T_m senza solidificare. Si tratta di uno stato di equilibrio metastabile, detto di liquido sotto-raffreddato: le curve $V(T)$ e $H(T)$ nel liquido sottoraffreddato hanno la stessa pendenza che nel liquido sopra T_m .

La diminuzione della temperatura è accompagnata da un aumento della viscosità del liquido (Fig. 26.6), che rende sempre più difficile il movimento delle molecole del liquido.

La transizione dallo stato di liquido sottoraffreddato allo stato vetroso avviene alla temperatura T_g ($g = \text{glass}$), inferiore alla temperatura di fusione T_m . In corrispondenza di T_g , volume V ed

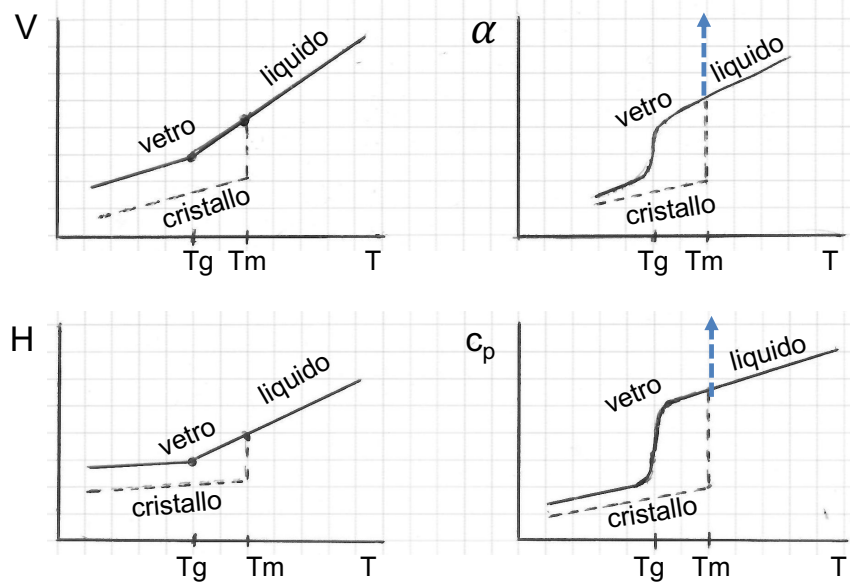


Figura 26.5: Confronto schematico tra la transizione vetrosa (linee continue) e la transizione liquido–cristallo (linee tratteggiate). I grafici vanno analizzati per temperature decrescenti. T_g e T_m sono le temperature rispettivamente di transizione vetrosa e di fusione. In alto: a sinistra il volume V , a destra il coefficiente di espansione termica $\alpha = (\partial V/\partial T)_p/V$. In basso: a sinistra l'entalpia H , a destra la capacità termica a pressione costante $C_p = (\partial H/\partial T)_p$.

entalpia H non subiscono discontinuità (linee continue in Fig. 26.5), ma riducono sensibilmente la loro pendenza rispetto alla temperatura; in corrispondenza, il coefficiente di espansione termica α e la capacità termica C_p presentano una discontinuità.

La transizione vetrosa è caratterizzata dall'assenza del calore latente tipico di una transizione del primo ordine e legato alla drastica modifica della struttura microscopica della sostanza.

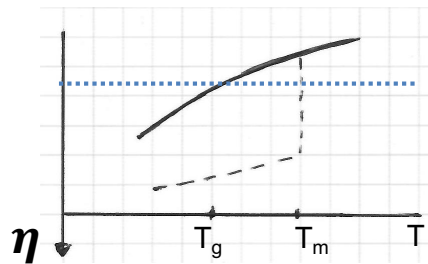


Figura 26.6: Andamento schematico della viscosità η in funzione della temperatura (si noti che l'asse delle ordinate è qui rivolto verso il basso). La linea tratteggiata si riferisce alla transizione liquido $\rightarrow$ cristallo, caratterizzata da un forte aumento della viscosità. La linea continua si riferisce alla transizione vetrosa. La linea orizzontale a punti corrisponde al valore di 10^{13} poise.

La discontinuità del calore specifico (e di altre funzioni risposta) a T_g testimonia comunque che tra lo stato di liquido sottoraffreddato e lo stato vetroso esiste una differenza sostanziale. La riduzione discontinua del calore specifico in corrispondenza di T_g suggerisce la seguente interpretazione della transizione vetrosa. Nello stato liquido sottoraffreddato la mobilità delle molecole è sufficientemente alta da consentire di accumulare energia non solo nelle vibrazioni rispetto alle posizioni di equilibrio, ma anche nel moto di traslazione. Lo stato del liquido sottoraffreddato è

uno stato di equilibrio termodinamico, seppure metastabile, in quando sotto T_m lo stato stabile è lo stato solido cristallino. Alla temperatura T_g la viscosità diviene sufficientemente alta da impedire il moto relativo delle molecole; l'energia nel vetro può essere accumulata solo nel moto locale di vibrazione. Lo stato vetroso può essere considerato come lo stato di un liquido congelato in una particolare configurazione microscopica, non univocamente definita; si tratta quindi di uno stato di non equilibrio termodinamico.

Intervallo di transizione vetrosa

La temperatura di transizione T_g non è univocamente definita per una data sostanza, come lo è invece la temperatura di fusione T_m . Il valore della temperatura T_g dipende in effetti dalla velocità con cui il liquido di partenza viene raffreddato. Quanto più bassa è la velocità di raffreddamento tanto più bassa è la temperatura T_g di transizione dallo stato di liquido sottoraffreddato allo stato vetroso.

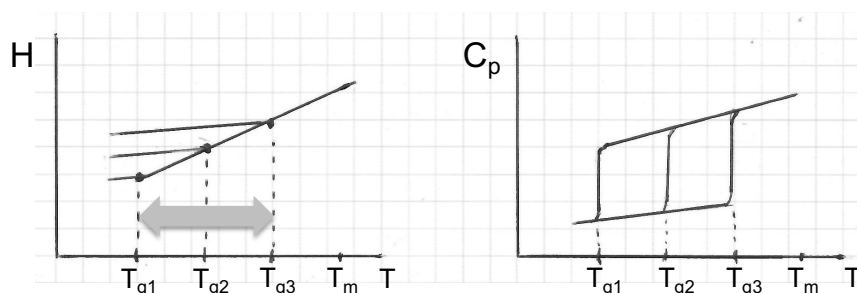


Figura 26.7: Intervallo di transizione vetrosa. A sinistra l'andamento dell'entalpia H per tre diversi valori di T_g (analogo è l'andamento del volume). A destra l'andamento del calore specifico.

L'andamento in temperatura dell'entalpia H (o del volume V o o della viscosità) va quindi rappresentato come in Fig. 26.7. L'intervallo di transizione vetrosa è l'intervallo tra la minima e la massima temperatura T_g alla quale si può sperimentalmente verificare la transizione vetrosa.

L'intervallo di transizione vetrosa può essere molto diverso per diverse sostanze. Alcuni esempi sono riportati nella Tabella 26.1.

Sostanza	Intervallo di transizione (K)
SiO ₂	1500-2000
Vetro da finestre	800-820
B ₂ O ₃	470-530
Se	302-308
Etanolo	90-96

Tabella 26.1: Intervallo di transizione vetrosa (in kelvin) per alcune sostanze.

26.3 La transizione vetrosa: aspetti termodinamici

Abbiamo osservato in precedenza che i vetri si trovano in uno stato di non-equilibrio termodinamico. In realtà, un vetro può facilmente trovarsi in equilibrio termico e meccanico, per cui è possibile definire la sua temperatura T . L'assenza di equilibrio termodinamico riguarda l'aspetto configurazionale, ossia il fatto che la disposizione spaziale dei costituenti elementari (atomi o molecole) non è univocamente determinata e non corrisponde al minimo dell'energia libera.

La situazione è per certi versi simile a quella incontrata a proposito delle reazioni chimiche, per le quali, se ci sono gli equilibri termico e meccanico, è possibile la trattazione termodinamica anche al di fuori dell'equilibrio chimico (§ 11.4). L'andamento delle reazioni chimiche è stato descritto in termini di grado di avanzamento ξ e di affinità A ed è stato possibile calcolarne le variazioni di entropia dS . Anticipando il linguaggio della Termodinamica dei processi irreversibili (Parte VI), si è calcolato il contributo $d_i S = n_0 (A/T) d\xi$ alla variazione dell'entropia totale dovuto alla creazione di entropia nel corso della reazione chimica irreversibile.

Nel caso dei vetri il processo irreversibile di modifica della configurazione molecolare è fortemente rallentato, in pratica bloccato, dall'elevata viscosità del sistema, per cui a maggior ragione è lecito utilizzare le funzioni termodinamiche definite per gli stati di equilibrio, come l'entropia S e l'entalpia H .

Confronto tra entropia del vetro e del cristallo

Punto di partenza per una migliore comprensione della termodinamica dei vetri è il confronto tra l'entropia dello stato vetroso e l'entropia dello stato cristallino di una data sostanza.

Sperimentalmente, l'informazione si ottiene dalla misurazione della capacità termica in funzione della temperatura (Fig. 26.5, in basso a destra e Fig. 26.8), da cui si risale all'entropia attraverso la relazione

$$dS = \frac{C_p(T) dT}{T} = C_p(T) d(\ln T). \quad (26.2)$$

Focalizziamo l'attenzione su una sostanza che può solidificare in forma cristallina o vetroso a seconda della velocità di raffreddamento. Consideriamo una temperatura T^* alla quale la sostanza si trova allo stato liquido. Calcoliamo l'entropia $S(T^*)$ del liquido per due diversi processi che portano la sostanza dalla temperatura $T = 0$ K alla temperatura $T = T^*$.

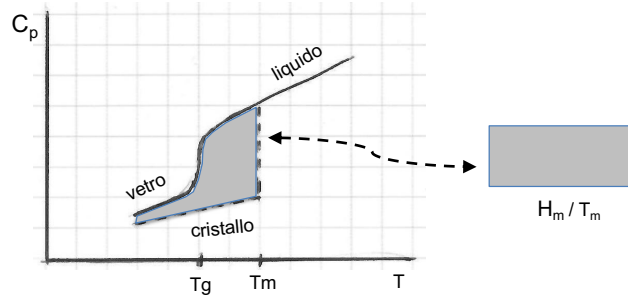


Figura 26.8: Calcolo della differenza tra l'entropia del vetro e l'entropia del cristallo a zero kelvin a partire dai calori specifici sperimentali. La scala orizzontale delle temperature va considerata *logaritmica*. La differenza di entropia è rappresentata dalle aree grigie. Il rettangolo grigio a destra rappresenta la variazione di entropia dovuta alla transizione del primo ordine liquido $\rightarrow$ cristallo, $\Delta S = H_m/T_m$, dove H_m è il calore latente della trasformazione.

Nel primo caso, a $T = 0$ K la sostanza si trova allo stato cristallino, con entropia S_0^c :

$$S(T^*) = S_0^c + \int_0^{T_m} C_p^c \frac{dT}{T} + \frac{H_m}{T_m} + \int_{T_m}^{T^*} C_p^{liq} \frac{dT}{T}. \quad (26.3)$$

La variazione di entropia è dovuta a tre termini: il riscaldamento del cristallo fino alla temperatura di fusione T_m , la transizione di fase con calore latente H_m e il riscaldamento del liquido dalla temperatura di fusione T_m fino alla temperatura T^* .

Nel secondo caso, a $T = 0$ K la sostanza si trova in uno stato vetroso, con entropia S_0^v , non c'è transizione del primo ordine dallo stato solido allo stato liquido e quindi manca il contributo del calore latente alla variazione di entropia. Dividiamo comunque sempre la variazione dell'entropia in

due contributi, sotto e sopra la temperatura di fusione T_m , tenendo conto che sotto T_m la capacità termica del vetro e del liquido sottoraffreddato C_p^{vl} è diversa da quella del cristallo:

$$S(T^*) = S_0^v + \int_0^{T_m} C_p^{vl} \frac{dT}{T} + \int_{T_m}^{T^*} C_p^{liq} \frac{dT}{T}. \quad (26.4)$$

Se ora sottraiamo la (26.3) dalla (26.4) troviamo che la differenza a $T = 0$ K tra l'entropia del vetro e l'entropia del cristallo è

$$S_0^v - S_0^c = \frac{H_m}{T_m} - \int_0^{T_m} (C_p^{vl} - C_p^c) \frac{dT}{T}. \quad (26.5)$$

Sperimentalmente si trova che la differenza è maggiore di zero, $S_0^v - S_0^c > 0$. Per il Terzo Principio, nei cristalli l'entropia a zero kelvin è nulla o trascurabile, $S_0^c = 0$. L'entropia del vetro è maggiore di quella del cristallo, quindi maggiore di zero.

26.3.1 Entropia eccedente

La differenza (26.5) tra l'entropia del vetro e l'entropia del cristallo corrispondente viene chiamata "entropia eccedente". Analizziamo meglio la sua origine.

Nello *stato liquido* l'entropia è la somma di due contributi:

1. contributo termico, dovuto alle vibrazioni degli atomi intorno alle loro posizioni di equilibrio,
2. contributo configurazionale, dovuto alla mobilità degli atomi o molecole, che dà origine a diverse possibili configurazioni microscopiche.

La *transizione allo stato cristallino* alla temperatura T_m comporta una brusca riduzione dell'entropia, legata all'entalpia di trasformazione: $\Delta S = H_m/T_m$. Tale riduzione di entropia corrisponde all'annullamento (o alla drastica riduzione) del contributo configurazionale nel passaggio dalla struttura disordinata del liquido alla struttura cristallina.

Il calore specifico del solido cristallino, determinato dal solo contributo termico vibrazionale, è minore del calore specifico del liquido

Tra T_m e T_g il *liquido sotto-raffreddato* mantiene il disordine configurazionale del liquido, seppure progressivamente ridotto, e il suo calore specifico rimane significativamente maggiore di quello del cristallo. Pertanto la riduzione di entropia del liquido sotto-raffreddato nel passaggio da T_m e T_g è maggiore di quella del cristallo.

Alla *transizione vetrosa* alla temperatura T_g , la configurazione microscopica del liquido sotto-raffreddato viene congelata, cosicché il corrispondente contributo entropico si riduce drasticamente. Il calore specifico del vetro rimane lievemente maggiore di quello del cristallo e quindi lievemente maggiore è la riduzione della sua entropia al di sotto della temperatura T_g .

Globalmente, nel passaggio dallo stato liquido allo stato solido a $T = 0$ K, il cristallo e il vetro subiscono una forte riduzione dell'entropia configurazionale in corrispondenza a valori di temperatura differenti. Il risultato sperimentale è comunque che a $T = 0$ K l'entropia del vetro rimane maggiore di quella del cristallo.

Parte VI

Termodinamica dei processi irreversibili

Capitolo 27

Introduzione alla termodinamica dei processi irreversibili

27.1 Richiami sulla termodinamica dell'equilibrio

Le funzioni termodinamiche (temperatura, energia interna, entropia, etc.) sono definite solo per sistemi che si trovano in equilibrio termodinamico (Cap. 1.3). Nella Termodinamica macroscopica, che abbiamo studiato nelle Parti I e II, particolare rilevanza assumono le trasformazioni reversibili, ossia le trasformazioni in cui i sistemi termodinamici passano senza attriti attraverso stati che differiscono in modo trascurabile dall'equilibrio termodinamico.

I processi che avvengono spontaneamente in natura sono in realtà irreversibili, e molto spesso non possono essere neppure approssimati da trasformazioni reversibili. Tuttavia, come abbiamo visto, anche nell'ambito della Termodinamica dell'equilibrio è possibile ottenere informazioni sui processi irreversibili, purché gli stati iniziale e finale del processo siano stati di equilibrio termodinamico. Riassumiamo in questo § 27.1 alcuni risultati rilevanti della Termodinamica dell'equilibrio.

Criteri di evoluzione spontanea

Per un sistema isolato, il principio fondamentale della Termodinamica macroscopica dell'equilibrio fornisce un criterio di evoluzione: la trasformazione di un sistema termodinamico da uno stato iniziale di equilibrio vincolato ad uno stato finale di equilibrio non vincolato è caratterizzato dall'aumento della funzione di stato entropia S (§ 5.3). La variazione ΔS dell'entropia tra lo stato iniziale di equilibrio e lo stato finale di equilibrio può essere calcolata per integrazione lungo una qualsiasi trasformazione reversibile che connetta i due stati, iniziale e finale (§ 4.4).

Il criterio di evoluzione può essere riformulato nella rappresentazione dell'energia (§ 6.3) e adattato a diverse condizioni sperimentali utilizzando le diverse funzioni termodinamiche collegate tra loro dalle trasformate di Legendre: energia interna, entalpia, funzione di Helmholtz, funzione di Gibbs (Cap. 7 e 8). In ogni caso, i criteri di evoluzione per sistemi non isolati si riconducono all'aumento dell'entropia dell'universo termodinamico, ossia dell'insieme del sistema e del suo ambiente.

Si noti che nella Termodinamica dell'equilibrio il *tempo* non compare mai esplicitamente.

Stabilità dell'equilibrio termodinamico

Una proprietà fondamentale dell'equilibrio termodinamico è la sua intrinseca stabilità (§ 9.6). I sistemi termodinamici, anche quelli isolati, sono comunque soggetti a fluttuazioni locali di energia e densità. L'equilibrio termodinamico è caratterizzato dal fatto che le fluttuazioni vengono sempre riassorbite dal sistema. Solo fluttuazioni di grande intensità possono portare a instabilità e transizioni di fase (§ 23.5).

La stabilità dell'equilibrio termodinamico è legata alla curvatura delle funzioni termodinamiche rispetto alle variabili estensive e intensive (§ 9.6). In particolare, la stabilità richiede che siano positivi i calori specifici e le compressibilità.

Variazioni di entropia: formula di Gibbs

L'entropia S è una funzione di stato. Il suo differenziale dS è dato dalla formula di Gibbs (6.10)

$$T dS = dU + p dV - \sum \mu_i dn_i, \quad (27.1)$$

che, come vedremo, assume importanza centrale anche nella termodinamica dei processi irreversibili. Ricordiamo alcuni semplici esempi di applicazione della formula di Gibbs.

Esempio 1: Per un sistema chiuso, senza reazioni chimiche o trasformazioni di fase, $dn_i = 0$ e

$$T dS = dU + p dV = dQ_{\text{rev}}. \quad (27.2)$$

Esempio 2: Per un sistema aperto ad un solo componente (§ 11.3),

$$T dS = dU + p dV - \mu dn = dQ_{\text{rev}} + T s dn. \quad (27.3)$$

Esempio 3: Per un sistema chiuso in cui avvengono reazioni chimiche (§ 11.4),

$$T dS = dU + p dV + n_0 A d\xi = dQ_{\text{rev}} + n_0 A d\xi, \quad (27.4)$$

dove A è l'affinità e ξ è il grado di avanzamento della reazione.

Nei primi due esempi la variazione reversibile di entropia è legata al flusso reversibile di calore e di entalpia molare. Nel terzo esempio c'è anche una variazione di entropia legata a processi chimici interni al sistema; si ricordi che per una reazione chimica irreversibile è possibile utilizzare le formule per le trasformazioni reversibili purché sussistano gli equilibri meccanico e termico.

Nota: La formula di Gibbs (27.1) si riferisce a un sistema descritto dalle sole variabili estensive U, V, n_i . La formula di Gibbs può essere facilmente adattata a sistemi che richiedono ulteriori variabili estensive, come i sistemi magnetici, dielettrici, elastici, ecc. Ad esempio, per un sistema magnetico ad un solo componente la formula di Gibbs può essere ottenuta invertendo la (17.10).

27.2 Termodinamica macroscopica del non equilibrio

In questa Parte VI studieremo la possibilità di una descrizione più dettagliata dei processi irreversibili, che non si limiti a considerazioni basate solo sugli stati iniziale e finale di equilibrio.

Più specificamente, scopi principali della Termodinamica dei processi irreversibili sono i seguenti:

- Definire dei criteri di evoluzione, sempre basati sull'aumento dell'entropia, per processi irreversibili in cui almeno uno degli stati iniziale o finale non sia uno stato di equilibrio (si veda l'Esempio 1 qui di seguito).
- Stabilire un bilancio entropico per gli stati stazionari di non equilibrio (si veda l'Esempio 2 qui sotto).
- Definire dei criteri di stabilità per gli stati stazionari di non equilibrio e possibilmente stabilire un collegamento tra instabilità ed evoluzione, per esempio per i sistemi biologici.
- Descrivere i fenomeni di accoppiamento tra processi irreversibili, per cui uno dei due processi possa svolgersi contro il suo verso naturale.

Nei capitoli seguenti affronteremo buona parte dei problemi suesposti. Allo scopo, è necessario per prima cosa essere in grado misurare le variazioni di entropia anche durante processi irreversibili.

Concetti base

La possibilità di una descrizione termodinamica dei processi irreversibili si basa sui seguenti concetti.

- a) Si suppone che il sistema in cui avviene un processo irreversibile possa essere suddiviso in un grande numero di sottosistemi, sufficientemente piccoli da poter essere considerati localmente in quasi-equilibrio ma sufficientemente grandi da essere suscettibili di descrizione macroscopica. Per ognuno dei sottosistemi, supposto in equilibrio, si considera la variazione locale di entropia dS .
- b) La variazione di entropia di un sistema e dei suoi sotto-sistemi viene decomposta nella somma di due contributi: $dS = d_e S + d_i S$, dove
 - $d_e S$ rappresenta la variazione di entropia dovuta agli scambi tra il sistema e il suo ambiente
 - $d_i S$ rappresenta la variazione di entropia dovuta ai processi che si svolgono all'interno del sistema
- c) L'aspetto locale delle variazioni di entropia $d_e S$ e $d_i S$ consente di focalizzare l'attenzione solo sull'entropia, indipendentemente dalle condizioni del sistema. Non è quindi necessario ricorrere agli altri potenziali termodinamici.
- d) Un formalismo differente deve essere sviluppato per sistemi discreti e per sistemi continui. L'interesse applicativo principale riguarda i sistemi continui.
- e) Entra in gioco il fattore *tempo*. Si considera la *produzione di entropia*, definita come $d_i S/dt$. Il criterio unico di evoluzione per qualsiasi sistema è rappresentato dal fatto che la produzione di entropia deve essere positiva

$$\boxed{\frac{d_i S}{dt} > 0.} \quad (27.5)$$

- f) La produzione di entropia può venire espressa come prodotto di una *forza termodinamica* (causa del processo irreversibile) per un *flusso termodinamico* (effetto della forza termodinamica).

Nel seguito di questo Capitolo faremo due esempi per introdurre due concetti basilari, quello di equilibrio locale e quello di stato stazionario di non equilibrio. Nel Capitolo 28 studieremo in dettaglio le espressioni della produzione di entropia nei sistemi discreti e continui. Nel Capitolo 29 studieremo l'accoppiamento di processi irreversibili. Nel Capitolo 31 approfondiremo lo studio dei sistemi mantenuti in uno stato stazionario di non equilibrio ad opera di vincoli esterni.

27.2.1 Esempio 1: equilibrio locale

Consideriamo una sbarra metallica omogenea di lunghezza ℓ .

Inizialmente le due estremità della sbarra sono a contatto con due serbatoi alle temperature T_1 e T_2 , con $T_2 > T_1$ (Fig. 27.1). La sbarra si trova in uno stato di non-equilibrio termico, sede di un flusso di calore dal serbatoio caldo al serbatoio freddo; questa situazione stazionaria verrà analizzata nell'Esempio 2 più avanti.

Ad un certo istante la sbarra viene isolata dai due serbatoi. In questo istante, che considereremo come istante iniziale, la sbarra si trova in uno stato di non-equilibrio termico. Si innesca un processo irreversibile che porta progressivamente la sbarra isolata ad uno stato finale di equilibrio alla temperatura

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (27.6)$$

Ci poniamo come obiettivo il calcolo della variazione di entropia $\Delta S = S_f - S_i$ dallo stato iniziale allo stato finale.

Lo stato iniziale non è uno stato di equilibrio, per cui in linea di principio l'entropia iniziale della sbarra S_i non è definita. Possiamo superare la difficoltà procedendo nel modo seguente.

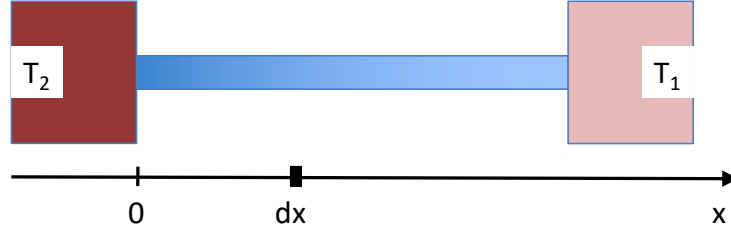


Figura 27.1: Sbarra di lunghezza ℓ collegata alle due estremità a due serbatoi a temperature T_1 e T_2 , con $T_2 > T_1$.

Consideriamo una generica sezione della sbarra a distanza x dall'estremo più caldo e di spessore infinitesimo dx . Introduciamo l'ipotesi fondamentale che nell'istante iniziale la sezione di spessore dx possa essere considerata in uno stato di *equilibrio locale*. Nello stato iniziale la temperatura nella sezione dx è allora data da:

$$T_i(x) = T_2 - \frac{T_2 - T_1}{\ell} x. \quad (27.7)$$

Durante la trasformazione, la sezione dx passa dalla temperatura $T_i(x)$ alla temperatura T_f . Se supponiamo che la trasformazione possa essere approssimata come quasi-statica, la sua variazione di entropia può essere calcolata come

$$dS(x) = \int_{T_i(x)}^{T_f} \frac{C_p \lambda dx}{T} dT = C_p \lambda dx \ln \frac{T_f}{T_i(x)}, \quad (27.8)$$

dove λ è la densità lineare e C_p la capacità termica per unità di massa. La variazione $dS(x)$ è positiva o negativa a seconda che la sezione aumenti o diminuisca la sua temperatura durante il processo irreversibile.

Per l'intera sbarra, la variazione di entropia è

$$\Delta_i S = C_p \lambda \int_0^\ell \ln \frac{T_f}{T_i(x)} dx > 0, \quad (27.9)$$

dove l'indice i sta ad indicare che $\Delta_i S$ corrisponde a produzione di entropia.

Per verificare velocemente che l'integrale (27.9) è sicuramente positivo, è conveniente considerare due sezioni dx simmetriche rispetto al punto centrale $x = \ell/2$, per il quale $T_i = T_f$. Le temperature iniziali delle due sezioni sono rispettivamente $T_f + \Delta T$ e $T_f - \Delta T$. Il contributo delle due sezioni all'integrale (27.9) è proporzionale a

$$\ln T_f - \ln(T_f - \Delta T) + \ln T_f - \ln(T_f + \Delta T) > 0.$$

Generalizzando: per molti sistemi che si trovano in uno stato di non equilibrio è possibile considerare una situazione di equilibrio locale delle loro singole parti, piccole rispetto all'intero sistema ma ancora macroscopiche. L'equilibrio locale si realizza se i processi collisionali microscopici sono sufficientemente intensi da garantire l'uniformità locale della temperatura.

Si può pensare all'equilibrio locale come realizzabile con un adeguato numero di vincoli imposti al sistema, in modo da congelare la situazione locale istantanea.

Nell'esempio considerato, il sistema (la sbarra) è isolato durante il processo irreversibile. La variazione (27.9) della sua entropia corrisponde all'entropia prodotta durante il processo irreversibile.

27.2.2 Esempio 2: stati stazionari di non equilibrio

Consideriamo ancora la sbarra metallica omogenea di lunghezza ℓ collegata alle due estremità a due serbatoi a temperature T_1 e T_2 , con $T_2 > T_1$ (Fig. 27.1). Questa volta, al contrario che nell'esempio precedente, manteniamo indefinitamente il contatto con i due serbatoi.

La sbarra si trova in uno stato

- di *non equilibrio*, con una distribuzione continua di temperature lungo la sua lunghezza,
- *stazionario*, in quanto la distribuzione delle temperature non varia nel tempo.

La sbarra è soggetta ad un flusso di calore

$$I_Q = \frac{dQ}{dt} \quad (27.10)$$

che si propaga dal serbatoio 2 al serbatoio 1 attraverso la sbarra stessa. Le quantità di calore rispettivamente ceduta dal serbatoio 2 ed assorbita dal serbatoio 1 in un dato tempo sono uguali,

$$|Q_1| = |Q_2|. \quad (27.11)$$

Analizziamo separatamente le variazioni di entropia dei serbatoi e della sbarra. Poiché il processo è stazionario, anziché fissare arbitrariamente uno stato iniziale e uno stato finale, conviene riferirsi alle variazioni di entropia nell'unità di tempo.

Variazioni di entropia dei serbatoi

I due serbatoi possono essere considerati in equilibrio termodinamico, per cui le loro variazioni di entropia per unità di tempo possono essere facilmente calcolate:

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{1}{T_2} \frac{dQ_2}{dt} < 0, \quad \frac{dS_1}{dt} = \frac{1}{T_1} \frac{dQ_1}{dt} > 0. \quad (27.12)$$

Poiché per i serbatoi $Q_2 < 0$, $Q_1 > 0$ e $T_1 < T_2$, la variazione di entropia nell'unità di tempo del sistema costituito dai due serbatoi è positiva.

Variazione di entropia della sbarra

Per ogni elemento di lunghezza dx della sbarra l'entropia S deve rimanere costante nel tempo, perché lo stato di equilibrio locale, come lo abbiamo definito nell'Esempio 1, non cambia durante un processo irreversibile stazionario. Pertanto anche per tutta la sbarra l'entropia totale non cambia nel tempo:

$$\frac{dS}{dt} = 0. \quad (27.13)$$

D'altra parte, la sbarra è sede di un trasporto irreversibile di calore, che necessariamente genera entropia. La produzione di entropia all'interno della sbarra non modifica però l'entropia totale della sbarra, che si trova in uno stato stazionario.

Per comprendere il bilancio entropico della sbarra, conviene suddividere la sua variazione di entropia per unità di tempo in tre componenti:

- 1) Flusso entrante, collegato alla variazione di entropia per unità di tempo del serbatoio T_2

$$\frac{dS_{\text{in}}}{dt} = -\frac{dS_2}{dt} > 0. \quad (27.14)$$

- 2) Flusso uscente, collegato alla variazione di entropia per unità di tempo del serbatoio T_1

$$\frac{dS_{\text{out}}}{dt} = -\frac{dS_1}{dt} < 0. \quad (27.15)$$

- 3) Produzione di entropia per unità di tempo all'interno della sbarra

$$\frac{d_i S}{dt}. \quad (27.16)$$

La somma dei flussi di entropia entrante ed uscente dalla sbarra è negativa, uguale in modulo e opposta in segno alla somma dei flussi entrante ed uscente dai serbatoi:

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{dS_{\text{in}}}{dt} + \frac{dS_{\text{out}}}{dt} < 0. \quad (27.17)$$

La quantità di entropia che esce dalla sbarra nell'unità di tempo è maggiore della quantità che entra. Globalmente però per la sbarra, nello stato stazionario,

$$0 = \frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}, \quad \text{per cui} \quad \frac{d_i S}{dt} > 0 \quad (27.18)$$

Il processo irreversibile stazionario del sistema sbarra + serbatoi è caratterizzato dalla produzione di entropia all'interno della sbarra ($dS_i/dt > 0$), dovuta al flusso di calore in presenza di un gradiente di temperatura.

Anche localmente, per ogni elemento della sbarra, il flusso uscente è maggiore del flusso entrante a causa della produzione locale di entropia.

Nell'esempio considerato, il processo irreversibile causa un aumento di entropia del sistema isolato costituito dalla sbarra e dai due serbatoi. La sbarra da sola non è un sistema isolato; poichè il processo irreversibile è stazionario, la sua entropia non cambia nel tempo. L'irreversibilità è caratterizzata dalla produzione netta di entropia lungo tutta la sbarra, entropia che viene però continuamente trasferita al serbatoio più freddo.

La produzione netta di entropia caratterizza i processi irreversibili anche nei sistemi non isolati.

Capitolo 28

Produzione di entropia

Il criterio di evoluzione per i processi irreversibili espresso dal Postulato fondamentale della Termodinamica macroscopica dell'equilibrio, ossia l'aumento dell'entropia ($\Delta S > 0$) tra lo stato iniziale di equilibrio e lo stato finale di equilibrio (§ 5.2), vale solo per i sistemi isolati. Per sistemi non isolati si introducono criteri di evoluzione basati sulle variazioni delle diverse funzioni termodinamiche (Capitolo 8).

Nella Termodinamica dei processi irreversibili, l'attenzione è focalizzata sulla produzione di entropia. Si assume un solo criterio di evoluzione, valido per tutti i sistemi, isolati e non:

$$\frac{d_i S}{dt} > 0, \quad (28.1)$$

dove $d_i S/dt$ rappresenta la produzione di entropia per unità di tempo. Si rivedano in proposito i due esempi nel § 27.2.

In questo Capitolo vogliamo studiare come si può esprimere la produzione di entropia (28.1) in diversi tipi di sistemi termodinamici. Considereremo prima a scopo introduttivo i sistemi discreti, costituiti cioè da un numero finito di sottosistemi omogenei (§ 28.1). Passeremo poi ai sistemi continui (§ 28.2), che rivestono maggiore interesse pratico, e concluderemo con alcune considerazioni sulle proprietà delle forze termodinamiche e dei flussi coniugati (§ 28.4).

28.1 Produzione di entropia in sistemi discreti

Lo studio di sistemi discreti consente di comprendere in modo elementare i meccanismi di produzione dell'entropia in termini di squilibri finiti di grandezze intensive e di flussi di grandezze estensive.

Va però chiarito che il concetto di equilibrio locale, introdotto al § 27.2 ed essenziale per la trattazione termodinamica dei fenomeni irreversibili, è più problematico nel caso dei sistemi discreti rispetto al caso dei sistemi continui, come la sbarra degli esempi del § 27.2.

28.1.1 Sistemi chiusi e isolati

Riprendiamo in considerazione alcuni semplici casi già studiati al § 6.2, quando abbiamo introdotto il ruolo delle coordinate intensive per descrivere gli stati di equilibrio termico, meccanico e chimico. Focalizziamo ora l'attenzione sui processi irreversibili.

Esempio 1: due sottosistemi a temperature diverse

Consideriamo un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi omogenei da una parete fissa debolmente conduttrice di calore. I due sottosistemi si trovano a temperature diverse, rispettivamente $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$, con $T^{(1)} < T^{(2)}$ (Fig. 28.1, a sinistra).

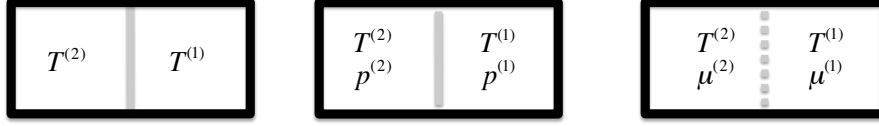


Figura 28.1: Sistema diviso in due sottosistemi: a diverse temperature (sinistra), a diverse temperature e pressioni (al centro), a diverse temperature e potenziali chimici (a destra).

La variazione dS di entropia dovuta al passaggio irreversibile di energia $dU = dQ$ dal sottosistema più caldo al sottosistema più freddo può essere calcolata utilizzando la formula (6.7) nell'ipotesi che il processo sia sufficientemente lento da mantenere omogenei i due sottosistemi, ovvero che i due sottosistemi possano essere considerati in quasi-equilibrio locale; in tal caso

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} > 0. \quad (28.2)$$

Poiché la variazione di entropia dS non è dovuta a scambi con l'esterno del sistema, $dS = d_i S$. Il processo irreversibile crea quindi nuova entropia all'interno del sistema. La produzione di entropia per unità di tempo è

$$\frac{d_i S}{dt} = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] \frac{dU^{(1)}}{dt} > 0. \quad (28.3)$$

L'espressione (28.3) della produzione di entropia per unità di tempo può essere considerata come il prodotto di due grandezze: una *forza termodinamica*, detta anche forza generalizzata o affinità, consistente nella differenza finita di una grandezza intensiva (in questo caso l'inverso della temperatura), e il *flusso termodinamico* della grandezza estensiva coniugata (in questo caso l'energia):

$$\frac{d_i S}{dt} = \underbrace{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}_{\text{forza}} \times \underbrace{\frac{dU}{dt}}_{\text{flusso}}. \quad (28.4)$$

Nota 1: Si faccia attenzione che la forza termodinamica coniugata al flusso di energia è la differenza degli inversi delle temperature $\Delta(1/T)$, non la differenza delle temperature ΔT .

Nota 2: Nell'esempio qui considerato il flusso di energia dU/dt corrisponde al flusso di calore dQ/dt .

Esempio 2: due sottosistemi a temperature e pressioni diverse

Consideriamo ora un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi omogenei da una parete mobile, sempre debolmente conduttrice. I due sottosistemi si trovano a temperature diverse $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$, con $T^{(1)} < T^{(2)}$, e pressioni diverse $p^{(1)}$ e $p^{(2)}$, con $p^{(1)} < p^{(2)}$ (Fig. 28.1, al centro).

La variazione dS di entropia dovuta allo scambio irreversibile di energia dU e di volume dV tra i due sottosistemi è, sempre nell'ipotesi che il processo sia sufficientemente lento da mantenere omogenei i due sottosistemi (quasi-equilibrio locale), data da

$$dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] dU^{(1)} + \left[\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dV^{(1)} > 0. \quad (28.5)$$

La produzione di entropia per unità di tempo

$$\frac{d_i S}{dt} = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \frac{dU}{dt} + \Delta \left(\frac{p}{T} \right) \frac{dV}{dt} \quad (28.6)$$

è ancora esprimibile come somma di prodotti di forze termodinamiche per i flussi coniugati:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k [(\text{forza termodinamica})_k \times (\text{flusso})_k]. \quad (28.7)$$

Nota: In questo esempio, al contrario dell'esempio precedente, $dU = T dS - p dV \neq \dot{d}Q$; la produzione di entropia, calcolata a partire dalla (27.2), dipende dal flusso di calore $\dot{d}Q = dU + p dV$.

Potenziale elettro-chimico

In presenza di un potenziale elettrico ϕ , il lavoro elettrico elementare è espresso come

$$\phi dq = \phi z F dn, \quad (28.8)$$

dove dq è l'elemento di carica elettrica. Al secondo membro nella (28.8) il lavoro elettrico è espresso in funzione della variazione dn del numero di moli del costituente elementare, facendo uso della costante di Faraday $F = 96485 \text{ C/mol}$; z è il numero di cariche presenti sul costituente elementare. Il bilancio energetico può essere scritto come

$$dU = T dS - p dV + (\mu + \phi z F) dn = T dS - p dV + \tilde{\mu} dn, \quad (28.9)$$

dove $\tilde{\mu} = \mu + \phi z F$ è detto potenziale elettro-chimico (le due componenti elettrica e chimica non possono essere separate sperimentalmente).

La variazione di entropia è

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\tilde{\mu}}{T} dn. \quad (28.10)$$

Esempio: Consideriamo un sistema discreto diviso in due sottosistemi, con temperature, potenziali elettrici e chimici rispettivamente $T^{(1)}, \phi^{(1)}, \mu^{(1)}$ e $T^{(2)}, \phi^{(2)}, \mu^{(2)}$. La produzione di entropia per unità di tempo dovuta al trasporto di energia e materia è

$$\frac{d_i S}{dt} = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \frac{dU}{dt} + \Delta \left(-\frac{\tilde{\mu}}{T} \right) \frac{dn}{dt}, \quad (28.11)$$

dove $\tilde{\mu}^{(k)} = \mu^{(k)} + \phi^{(k)} z F$, con $k = 1, 2$.

La produzione di entropia espressa dalla (28.11) è riconducibile all'espressione generale (28.7).

28.1.2 Sistemi chiusi ma non isolati

Consideriamo ora il caso di sistemi sempre discreti e chiusi, ma non più isolati, per cui la variazione di entropia non è riconducibile solo ai processi interni al sistema ma è dovuta anche scambi di energia con l'ambiente.

Solo scambio termico

Consideriamo un sistema chiuso da pareti fisse debolmente conduttrici di calore, diviso in due sottosistemi omogenei da una parete fissa debolmente conduttrice di calore. La variazione di energia dU di entrambi i sotto-sistemi può avvenire per scambio di calore, non solo tra i due sotto-sistemi ($\dot{d}Q_i$) ma anche tra i sotto-sistemi e l'ambiente circostante ($\dot{d}Q_e$).

La variazione infinitesima di entropia dell'intero sistema, nell'ipotesi di quasi-equilibrio locale dei due sotto-sistemi, può essere scritta considerando separatamente i due sotto-sistemi (prima riga della seguente equazione) oppure separando gli scambi di calore con l'ambiente rispetto agli scambi tra i sotto-sistemi (seconda riga della seguente equazione):

$$\begin{aligned} dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} &= \left[\frac{\dot{d}Q_e^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{\dot{d}Q_i^{(1)}}{T^{(1)}} \right] + \left[\frac{\dot{d}Q_e^{(2)}}{T^{(2)}} + \frac{\dot{d}Q_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right] \\ &= \underbrace{\frac{\dot{d}Q_e^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{\dot{d}Q_e^{(2)}}{T^{(2)}}}_{d_e S} + \underbrace{\dot{d}Q_i^{(1)} \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right]}_{d_i S} \end{aligned} \quad (28.12)$$

Possiamo quindi separare due contributi alla variazione dS dell'entropia nell'unità di tempo:

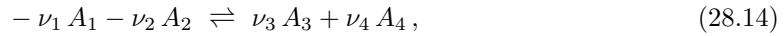
- il flusso di entropia $d_e S/dt$ dovuto allo scambio di calore con l'ambiente; il suo contributo può essere sia positivo che negativo;
- la produzione di entropia $d_i S/dt > 0$ dovuta allo scambio di calore $dQ = dU$ indotto dalla differenza di temperatura tra i due sotto-sistemi:

$$\frac{d_i S}{dt} = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \times \frac{dU}{dt}. \quad (28.13)$$

La produzione di entropia è ancora riconducibile all'espressione generale (28.7).

Reazione chimica a temperatura e pressione costanti

Consideriamo ancora un sistema omogeneo, chiuso ma non isolato, sede ora di una reazione chimica. Riprendiamo l'espressione di una generica reazione chimica introdotta al § 11.4



dove A_k sono reagenti e prodotti e ν_k sono i relativi coefficienti stechiometrici.

Ricordiamo che, sempre al § 11.4, abbiamo introdotto sia grado di avanzamento ξ di una reazione, tale che le variazioni dn_k dei numeri di moli di reagenti e prodotti possono essere espresse come

$$dn_k = \nu_k d\xi, \quad (28.15)$$

sia l'affinità di una reazione

$$A = - \sum_k \mu_k \nu_k, \quad (28.16)$$

dove μ_k sono i potenziali chimici di reagenti e prodotti. Se $A > 0$, la reazione (28.14) avanza; se $A < 0$, la reazione regredisce; all'equilibrio $A = 0$ (Fig. 11.5).

Supponiamo che la reazione avvenga temperatura e pressione costanti. In tali condizioni il potenziale termodinamico più adatto è la funzione di Gibbs $G = H - TS$. In termini di funzione di Gibbs, il criterio di evoluzione, come abbiamo visto al § 11.4, è

$$dG = -n_0 A d\xi < 0, \quad (28.17)$$

dove n_0 è un fattore di scala. All'equilibrio $A = 0$ e la funzione di Gibbs è minima.

Abbiamo visto, sempre al § 11.4, che la variazione di entropia è:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dn_k \\ &= \frac{1}{T} dQ + n_0 \frac{A}{T} d\xi \\ &= d_e S + d_i S. \end{aligned} \quad (28.18)$$

Il primo termine corrisponde alla variazione di entropia dovuta allo scambio di calore con l'ambiente, e può essere sia positivo che negativo. Il secondo termine corrisponde alla variazione di entropia dovuta allo svolgersi irreversibile della reazione, ed è necessariamente positivo (quando $A > 0$ anche $d\xi > 0$, e viceversa).

La reazione chimica nel sistema chiuso evolve fino a raggiungere l'equilibrio, con $A = 0$ e $\xi = \xi_e$. Il criterio di evoluzione (28.17) può essere ri-espresso in termini di creazione di entropia nell'unità di tempo:

$$\frac{d_i S}{dt} = n_0 \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} = n_0 \frac{A}{T} v > 0; \quad (28.19)$$

la grandezza $v = d\xi/dt$ è la velocità di reazione.

Anche la (28.19) ha la forma del prodotto di una forza termodinamica (A/T) per un flusso (v). In questo caso forza e flusso sono grandezze puramente scalari, prive di caratteristiche direzionali.

Reazioni chimiche accoppiate

Più reazioni chimiche possono avvenire contemporaneamente nello stesso contenitore. In tal caso la produzione di entropia nell'unità di tempo si esprime come somma dei contributi delle singole reazioni:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{\rho} A_{\rho} v_{\rho} > 0. \quad (28.20)$$

La creazione totale di entropia (28.20) deve essere positiva. Può però avvenire che singole reazioni avvengano nel verso di una produzione negativa di entropia.

In generale, l'accoppiamento di processi irreversibili può rendere possibile lo svolgimento di uno o più processi nel verso della diminuzione di entropia grazie al maggiore aumento di entropia degli altri processi accoppiati. Ci occuperemo dell'accoppiamento di processi irreversibili nel Cap. 29.

28.1.3 Sistemi aperti

Un sistema aperto è in grado di scambiare materia con l'ambiente circostante. Ci siamo già occupati brevemente dei sistemi aperti nel § 11.3. Generalizzando le (11.34) e (11.35) al caso di più componenti, il bilancio energetico di un sistema aperto si può scrivere in questo modo:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \sum_k \mu_k dn_k \\ &= T \sum_k n_k ds_k - p dV + \sum_k h_k dn_k \\ &= dQ - p dV + \sum_k h_k dn_k, \end{aligned} \quad (28.21)$$

dove h_k è l'entalpia molare del componente k -mo.

Spesso la variazione di energia (28.21) viene scritta come

$$dU = d\Phi - p dV, \quad (28.22)$$

dove il termine

$$d\Phi = T \sum_k n_k ds_k + \sum_k h_k dn_k = dQ + \sum_k h_k dn_k$$

rappresenta la somma delle energie scambiate per conduzione (tramite contatto termico) dQ e per convezione (tramite la materia trasportata) $\sum_k h_k dn_k$.

Sostituendo dU dato dalla (28.22) nella formula di Gibbs, la variazione di entropia diviene

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dn_k \\ &= \frac{1}{T} d\Phi - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dn_k, \end{aligned} \quad (28.23)$$

dove il primo termine nella (28.23) rappresenta la variazione entropica dovuta al flusso di energia (conduzione + convezione), il secondo rappresenta la variazione entropica dovuta al flusso di materia.

La variazione entropica è in questo caso dovuta unicamente agli scambi *reversibili* con l'ambiente, $dS = d_e S$; non c'è produzione di entropia.

Due sottosistemi divisi da un setto permeabile

Consideriamo ora un sistema isolato, diviso in due sotto-sistemi omogenei da una parete porosa debolmente conduttrice. I due sottosistemi si trovano a temperature diverse $T^{(1)}$ e $T^{(2)}$, con $T^{(1)} < T^{(2)}$, pressioni diverse $p^{(1)}$ e $p^{(2)}$, con $p^{(1)} < p^{(2)}$ e potenziali chimici diversi $\mu^{(1)}$ e $\mu^{(2)}$, con $\mu^{(1)} < \mu^{(2)}$ (Fig. 28.1, a destra).

I due sotto-sistemi possono essere considerati come due sistemi aperti con un solo componente. Possiamo ancora esprimere la variazione di energia interna di ciascuno dei due sottosistemi nella

forma (28.22), dove $d\Phi = dQ + h dn$ è ancora l'energia termica scambiata sia per conduzione che per convezione.

La variazione di entropia di ciascuno dei due sottosistemi è data dalla (28.23):

$$dS = \frac{1}{T} d\Phi - \frac{\mu}{T} dn. \quad (28.24)$$

La variazione dS di entropia dell'intero sistema è dovuta allo scambio irreversibile di energia dU e di materia dn tra i due sottosistemi. Sempre nell'ipotesi che il processo sia sufficientemente lento da mantenere omogenei i due sottosistemi,

$$dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right] d\Phi^{(1)} - \left[\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} \right] dn^{(1)} > 0. \quad (28.25)$$

La produzione di entropia nell'unità di tempo

$$\frac{d_i S}{dt} = \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \frac{d\Phi}{dt} + \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \frac{dn}{dt} \quad (28.26)$$

è ancora esprimibile come somma di prodotti

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k [(\text{forza termodinamica})_k \times (\text{flusso})_k]. \quad (28.27)$$

Reazione chimica in un sistema aperto

Se una reazione chimica avviene in un sistema aperto, che può scambiare reversibilmente con l'ambiente reagenti e prodotti, la variazione di entropia contiene sia il termine (28.23) dovuto allo scambio reversibile di energia e materia con l'ambiente sia il termine dovuto allo svolgimento della reazione

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T} d\Phi - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dn_k}_{d_e S} + \underbrace{\frac{A}{T} d\xi}_{d_i S}. \quad (28.28)$$

La produzione di entropia nell'unità di tempo dovuta allo svolgimento della reazione è ancora espressa dalla (28.19), come nel caso del sistema chiuso.

28.2 Sistemi continui: forze e flussi

Nel precedente § 28.1 lo studio dei sistemi discreti ci ha condotto ad introdurre i concetti di forza termodinamica e flusso termodinamico per esprimere la produzione di entropia.

Ci occuperemo ora dei sistemi continui, ossia dei sistemi le cui proprietà sono funzioni continue delle coordinate spaziali e del tempo. I sistemi continui rivestono un maggiore interesse dal punto di vista delle applicazioni, e consentono di precisare più rigorosamente i concetti di forze e flussi termodinamici.

28.2.1 Flussi termodinamici

Nel § 28.1 abbiamo introdotto due tipi di flussi termodinamici:

- flussi di natura scalare, tipicamente la velocità delle reazioni chimiche $v = d\xi/dt$;
- flussi di natura vettoriale, caratterizzati da una direzione e un verso, ad esempio i flussi di energia e di materia.

Anche nei sistemi continui considereremo flussi sia scalari che vettoriali. Sarà opportuno distinguere i flussi delle grandezze conservative (come l'energia o la massa) dai flussi delle grandezze non conservative (come l'entropia).

28.2.2 Flussi di grandezze conservative

Vogliamo esprimere il Primo Principio della Termodinamica (legge di conservazione dell'energia, Cap. 3) in termini locali, adatti alla trattazione dei processi irreversibili nei sistemi continui. In altri termini, vogliamo dare forma analitica alla legge di conservazione locale dell'energia. Per un sistema continuo è inoltre necessario dare forma locale anche alla legge di conservazione della materia, sia per sistemi a un componente che per sistemi a più componenti.

La variazione nel tempo di una grandezza conservativa G (ad esempio l'energia interna U o la massa m) contenuta in un volume V avviene mediante il trasporto della grandezza G attraverso la superficie A che delimita il volume:

$$\frac{dG}{dt} = \int_A \vec{J}_G \cdot \hat{n} dA, \quad (28.29)$$

dove $\vec{J}_G$ è il flusso della grandezza G uscente dal volume V per unità di superficie e di tempo e $\hat{n}$ è il versore perpendicolare alla superficie in corrispondenza della porzione di area dA .

La forma integrale (28.29) della legge di conservazione della grandezza G può essere trasformata in una forma locale se si introduce la densità volumica ρ_G di G , tale che

$$G = \int_V \rho_G(\vec{r}) dV \quad (28.30)$$

e si utilizza il teorema di Gauss per il flusso

$$\int_A \vec{J} \cdot \hat{n} dA = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV, \quad (28.31)$$

così da poter ottenere l'equazione differenziale di continuità

$$\frac{\partial \rho_G}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_G, \quad (28.32)$$

Conservazione della massa (un componente)

La legge di conservazione locale della massa viene espressa usando l'equazione di continuità (28.32) per la densità di massa $\rho = dm/dV$:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_m, \quad (28.33)$$

dove $\vec{J}_m$ è il flusso di massa.

Conservazione della massa (più componenti)

Per un sistema a più componenti in cui non avvengano reazioni chimiche, conviene riferirsi all'equazione di continuità per la densità numerica $c_i = dn_i/dV$:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i, \quad (28.34)$$

dove $\vec{J}_i$ è il flusso di moli del componente i -mo.

Conservazione dell'energia

L'equazione di continuità per la densità $\rho_e = e_v$ di energia è

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e, \quad (28.35)$$

dove $\vec{J}_e$ è il flusso di energia.

La (28.35) rappresenta l'espressione locale del Primo Principio della Termodinamica.

28.2.3 Flussi di grandezze non conservative

Consideriamo ora due casi importanti relativi a grandezze non conservative: i reagenti e prodotti di una reazione chimica e l'entropia.

Reazioni chimiche

In un sistema in cui avviene una reazione chimica, il numero n_i di moli del componente i -mo può variare ad opera di due diversi meccanismi, il trasporto di materia (t) e la reazione chimica (r), ossia, per un volume finito V

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial_t n_i}{\partial t} + \frac{\partial_r n_i}{\partial t} = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i dV + \int_V \nu_i \frac{d\xi}{dt} dV. \quad (28.36)$$

Il trasporto conserva le quantità di reagenti e prodotti, la reazione chimica le modifica..

La forma integrale della (28.36) può essere trasformata nella forma differenziale di un'equazione di continuità modificata

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \nu_i J_{\text{ch}}, \quad (28.37)$$

dove c_i sono le concentrazioni dei reagenti e prodotti, $\vec{J}_i$ i loro flussi entranti ed uscenti, mentre $J_{\text{ch}} = v = d\xi/dt$ appare come una forma di flusso generalizzato legato alla reazione.

Nella (28.37) compaiono quindi due tipi di flusso,

- un flusso vettoriale di materia $\vec{J}_i$ che descrive i processi di trasporto,
- un flusso scalare $J_{\text{ch}} = v = d\xi/dt$ che descrive l'avanzamento della reazione chimica, nella quale le singole quantità di reagenti e prodotti non si conservano.

Flusso e produzione di entropia

L'entropia non è una grandezza conservativa. Il concetto di flusso si può applicare anche al caso dell'entropia, come alle altre grandezze estensive della Termodinamica. L'equazione di conservazione (28.29) non può invece essere applicata, ma, come vedremo qui di seguito, può venire convenientemente modificata per tener conto dei processi di produzione di entropia.

Definiamo la densità locale di entropia s_v (entropia per unità di volume) mediante le formule

$$S = \int_V s_v dV, \quad \frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial s_v}{\partial t} dV. \quad (28.38)$$

Nota: Si noti che nello studio dei processi irreversibili nei sistemi continui si utilizzano le densità per unità di volume anziché le grandezze molari.

Consideriamo l'entropia S racchiusa in un volume V limitato dalla superficie A . Scomponiamo la variazione di entropia nell'unità di tempo nei due contributi dovuti a flusso e creazione:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = - \int_A \vec{J}_s \cdot \hat{n} dA + \frac{d_i S}{dt}, \quad (28.39)$$

dove $\vec{J}_s$ è il flusso di entropia uscente dalla superficie A . Usando il teorema della divergenza passiamo agli integrali sul volume

$$\frac{dS}{dt} = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s dV + \int_V \sigma dV, \quad (28.40)$$

dove σ è la produzione locale di entropia per unità di tempo.

In termini differenziali, la (28.40) diviene

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \sigma, \quad (28.41)$$

dove il termine σ rappresenta la produzione locale di entropia per unità di volume e di tempo.

Il criterio generale di evoluzione per i sistemi continui è espresso dal fatto che la produzione locale di entropia per unità di volume e di tempo deve essere positiva,

$$\boxed{\sigma > 0} \quad (28.42)$$

28.2.4 Forze termodinamiche

Nel § 28.1, dedicato ai sistemi discreti, abbiamo introdotto due tipi di forze termodinamiche, di natura scalare e di natura vettoriale. Anche per i sistemi continui possiamo distinguere due tipi di forze termodinamiche (dette anche forze generalizzate o affinità):

- forze termodinamiche di natura scalare, ad esempio, per le reazioni chimiche, l'affinità divisa per la temperatura $\mathcal{F}_{\text{ch}} = A/T$;
- forze termodinamiche di natura vettoriale, caratterizzate da una direzione e un verso; alle differenze finite del caso dei sistemi discreti si sostituiscono i gradienti delle grandezze intensive; ad esempio:

$$\vec{\mathcal{F}}_Q = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right), \quad \vec{\mathcal{F}}_i = \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) \quad (28.43)$$

28.3 Produzione locale di entropia

Riprendiamo in considerazione la formula di Gibbs che esprime la variazione reversibile dell'entropia per un sistema macroscopico:

$$T dS = dU + p dV - \sum_i \mu_i dn_i. \quad (28.44)$$

Nel caso dei processi irreversibili, l'equazione di Gibbs (28.44) può ancora essere considerata valida, purché applicata ad un volume V che sia contemporaneamente

- sufficientemente piccolo perché le grandezze intensive possano essere considerate uniformi,
- sufficientemente grande perché le fluttuazioni statistiche possano essere considerate trascurabili;

in altri termini, ad una porzione V del sistema considerata non troppo lontano dall'equilibrio termodinamico.

Se introduciamo le grandezze per unità di volume

$$s_v = S/V, \quad u_v = U/V, \quad c_i = n_i/V, \quad (28.45)$$

l'equazione di Gibbs (28.44) diventa

$$T d(s_v V) = d(u_v V) + p dV - \sum_i \mu_i d(c_i V), \quad (28.46)$$

da cui

$$V \left[T ds_v - du_v + \sum_i \mu_i dc_i \right] = dV \left[-T s_v + u_v + p - \sum_i \mu_i c_i \right] \quad (28.47)$$

L'espressione tra parentesi al secondo membro della (28.47) è uguale a zero; per vederlo basta moltiplicarla per V e confrontarla con la relazione di Eulero (7.27): $G = U + pV - TS = \sum \mu_i n_i$. Deve pertanto essere nulla anche l'espressione tra parentesi del primo membro della (28.47).

Equazione di Gibbs locale

Si dimostra così la formula di Gibbs locale, in cui non compare il volume V :

$$T ds_v = du_v - \sum_i \mu_i dc_i \quad (28.48)$$

Dalla (28.48) si ottiene l'espressione della variazione temporale dell'entropia locale:

$$T \frac{\partial s_v}{\partial t} = \frac{\partial u_v}{\partial t} - \sum_i \mu_i \frac{\partial c_i}{\partial t}. \quad (28.49)$$

Produzione locale di entropia

Inserendo nella (28.49) le equazioni di continuità (28.41), (28.35) e (28.37)

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \sigma, \quad \frac{\partial u_v}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \nu_i J_{\text{ch}}, \quad (28.50)$$

dopo una serie di passaggi di calcolo vettoriale si ottiene la seguente espressione per la produzione locale di entropia:

$$\sigma = \vec{J}_u \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + J_{\text{ch}} \frac{A}{T} \quad (28.51)$$

che corrisponde ad una somma di termini, ciascuno dei quali è il prodotto di un flusso termodinamico per una forza termodinamica:

$$\sigma = \sum_k J_k \mathcal{F}_k \quad (28.52)$$

Dimostrazione

Inserendo le equazioni di continuità (28.50) nella (28.49) si ottiene

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \sigma = -\frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u - \sum \frac{\mu_i}{T} \left[-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \nu_i J_{\text{ch}} \right] \quad (28.53)$$

Facendo uso della regola di calcolo vettoriale

$$\vec{\nabla} \cdot (a\vec{v}) = a\vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} a \Rightarrow a\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \vec{\nabla} \cdot (a\vec{v}) - \vec{v} \cdot \vec{\nabla} a \quad (28.54)$$

si può portare il fattore $1/T$ sotto il segno $\vec{\nabla}$, ottenendo

$$\sigma = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s - \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{J}_u}{T} + \vec{J}_u \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_i \vec{\nabla} \cdot \frac{\mu_i \vec{J}_i}{T} - \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + J_{\text{ch}} A. \quad (28.55)$$

Il primo, secondo e quarto termine a destra nella (28.55) si eliminano perchè

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{J}_s - \frac{\vec{J}_u}{T} + \sum \frac{\mu_i}{T} \vec{J}_i \right] &= \\ \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{1}{A} \frac{d}{dt} \left(dS - \frac{dU}{T} + \sum \frac{\mu_i}{T} dn \right) \hat{n} \right] &= \vec{\nabla} \cdot 0 = 0, \end{aligned} \quad (28.56)$$

dove $\hat{n}$ è la direzione del flusso e A la superficie perpendicolare.

Si ottiene così la (28.51).

28.3.1 Stati stazionari di non-equilibrio

Si dice che un sistema è in uno stato stazionario se le sue proprietà locali non dipendono dal tempo. Con riferimento ai casi incontrati qui sopra, un sistema è in uno stato stazionario se

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \rho_e}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial s_v}{\partial t} = 0. \quad (28.57)$$

Focalizziamo qui l'attenzione sugli stati stazionari di non equilibrio, di cui abbiamo già incontrato un esempio nel § 27.2 (Esempio 2).

Inserendo le condizioni di stazionarietà (28.57) nelle equazioni di continuità (28.50) si ottengono condizioni differenti per le grandezze conservative e per le grandezze non conservative.

Grandezze conservative

Per le grandezze conservative, in accordo con le equazioni di continuità, ad esempio (28.33), (28.34) e (28.35) per la massa (uno o più componenti) e per l'energia, la stazionarietà implica che i flussi corrispondenti hanno divergenza nulla,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = 0. \quad (28.58)$$

Esempio: Nel caso unidimensionale, la (28.58) diviene

$$\frac{dJ}{dx} = 0, \quad \text{cioè } J \text{ indipendente da } x. \quad (28.59)$$

La condizione (28.58) per uno stato stazionario di non equilibrio è meno stringente della condizione $\vec{J}_i = 0$, che vale nel caso di equilibrio termodinamico.

Grandezze non conservative

Per le grandezze non conservative la condizione di stazionarietà implica conseguenze diverse che per le grandezze conservative.

Consideriamo come primo esempio il caso di una *reazione chimica*, in cui le quantità di reagenti e prodotti non si conservano. La condizione di stazionarietà impone che sia nullo il primo membro della (28.37), $\partial c_i / \partial t = 0$, per cui

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = \nu_i J_{\text{ch}}. \quad (28.60)$$

Le divergenze dei flussi $\vec{J}_i$ dei diversi componenti (reagenti e prodotti) non sono nulle, bensì uguali al flusso chimico della reazione $J_{\text{ch}} = v = d\xi/dt$ moltiplicato per i coefficienti stechiometrici ν_i .

Consideriamo come secondo esempio l'*entropia*, grandezza non conservativa. La condizione di stazionarietà impone che sia nullo il primo membro della (28.41), $\partial s_v / \partial t = 0$, per cui

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s = \sigma. \quad (28.61)$$

La divergenza del flusso di entropia è uguale alla produzione locale di entropia σ .

L'entropia prodotta in uno stato stazionario deve essere ceduta all'ambiente, per mantenere costante la densità di entropia nel sistema. Pertanto, stati stazionari di non-equilibrio non sono possibili in sistemi adiabatici, cioè in sistemi che non possono cedere entropia all'ambiente.

Torneremo a considerare più in dettaglio alcune proprietà degli stati stazionari di non equilibrio nel Capitolo 31.

28.4 Proprietà di forze e flussi termodinamici

Come abbiamo visto, la produzione di entropia può essere espressa in termini di prodotti di flussi termodinamici (o velocità) J per forze termodinamiche (o affinità) $\mathcal{F}$.

Per sistemi discreti, la produzione di entropia nell'unità di tempo è

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k \mathcal{F}_k. \quad (28.62)$$

Per sistemi continui (si veda ad esempio la 28.52) la produzione locale di entropia nell'unità di tempo è

$$\sigma = \sum_k J_k \mathcal{F}_k. \quad (28.63)$$

28.4.1 Sistemi equivalenti di forze e flussi

La scelta delle forze $\mathcal{F}$ e dei flussi J non è univoca per un dato sistema. Ad esempio, sostituendo nell'espressione (28.51) della produzione di entropia σ

$$\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T^2} \vec{\nabla}(-T), \quad \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) = \frac{1}{T} \vec{\nabla}(-\mu) - \frac{\mu}{T^2} \vec{\nabla}(-T), \quad (28.64)$$

si ottiene l'espressione equivalente

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{T} \left(\frac{\vec{J}_u}{T} - \frac{\sum \mu_i \vec{J}_i}{T} \right) \cdot \vec{\nabla}(-T) + \frac{1}{T} \sum \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla}(-\mu_i) + J_{\text{ch}} \frac{A}{T} \\ &= \frac{1}{T} \vec{J}_s \cdot \vec{\nabla}(-T) + \frac{1}{T} \sum \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla}(-\mu) + \frac{1}{T} J_{\text{ch}} A, \end{aligned} \quad (28.65)$$

dove $\vec{J}_s$ è il flusso di entropia.

Il prodotto $T\sigma$ viene talora chiamato *funzione di dissipazione*.

Una scelta particolare di forze e flussi può rendere più semplici i conti, in analogia con la scelta del sistema di riferimento in meccanica.

Forze e flussi coniugati

Confrontando le (28.51) e (28.65) si possono individuare due sistemi equivalenti di forze e flussi coniugati per lo stesso sistema:

J	$\mathcal{F}$	J'	$\mathcal{F}'$
$\vec{J}_u$	$\vec{\nabla}(1/T)$	$\vec{J}_s/T$	$\vec{\nabla}(-T)$
$\vec{J}_i$	$\vec{\nabla}(-\mu/T)$	$\vec{J}_i/T$	$\vec{\nabla}(-\mu)$
J_{ch}	A/T	J_{ch}/T	A

(28.66)

28.4.2 Relazioni tra forze e flussi generalizzati

Per poter calcolare la produzione locale di entropia σ mediante la (28.63) è necessario che siano noti i flussi J_k coniugati alle forze termodinamiche $\mathcal{F}_k$. Forze termodinamiche e flussi non sono tra di loro indipendenti, ma sono legati da relazioni di tipo causa-effetto. La conoscenza delle relazioni tra forze termodinamiche e flussi e delle proprietà di queste relazioni riveste un ruolo importante nella Termodinamica dei processi irreversibili.

Relazioni fenomenologiche tra forze e flussi coniugati

In molti casi la dipendenza di un flusso J_k dalla sua forza coniugata $\mathcal{F}_k$, determinata per via sperimentale, può assumere con buona approssimazione una forma particolarmente semplice. Consideriamo alcuni esempi noti.

a) Il *flusso di calore* è legato al gradiente di temperatura dalla legge di Fourier:

$$\vec{J}_Q = -K_{\text{th}} \vec{\nabla}T \quad (28.67)$$

dove K_{th} è la conducibilità termica. È facile verificare che la relazione tra il flusso $\vec{J}_Q = \vec{J}_u$ e la forza termodinamica coniugata $\vec{\nabla}(1/T)$ è

$$\vec{J}_Q = K_{\text{th}} T^2 \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right). \quad (28.68)$$

- b) Il *flusso di materia* è legato al gradiente di concentrazione c_i (prima legge di Fick) o al gradiente di potenziale chimico μ_i :

$$\vec{J}_i = -D \vec{\nabla} c_i = -\frac{D}{\mu_{ii}} \vec{\nabla} \mu_i, \quad (28.69)$$

dove D è il coefficiente di diffusione e $\mu_{ii} = \partial \mu_i / \partial c_i$.

- c) Il *flusso di carica elettrica* è legato al gradiente di potenziale elettrico:

$$\vec{J}_{\text{el}} = -\sigma_{\text{el}} \vec{\nabla} \phi_{\text{el}}, \quad (28.70)$$

dove σ_{el} è la conducibilità elettrica (non confondere con σ = produzione di entropia) e ϕ_{el} è il potenziale elettrico.

Accoppiamenti tra forze e flussi non coniugati

Si riscontrano sperimentalmente anche relazioni tra flussi e forze non coniugati. In questi casi si parla di accoppiamenti tra processi irreversibili che avvengono simultaneamente. Ad esempio

- Negli effetti termo-elettrici si crea una forze elettro-motrice alla giunzione di due metalli mantenuti a diversa temperatura
- Negli effetti termo-meccanici si crea un flusso di materia nel verso del gradiente di pressione per effetto di un gradiente di temperatura

Lo studio dell'accoppiamento tra forze e flussi non coniugati rappresenta una delle principali applicazioni della Termodinamica dei processi irreversibili e verrà affrontato al Capitolo 29.

Sistemi puramente “resistivi” e sistemi lineari

Per molti sistemi, i valori dei flussi generalizzati ad un certo istante dipendono solo dal valore delle forze generalizzate nel medesimo istante. Tali sistemi vengono detti “puramente resistivi”, per analogia con i circuiti elettrici puramente resistivi, in cui non esistono effetti di memoria dovuti a capacità e induttanze.

Un'espressione generale della relazione tra forze e flussi nei sistemi puramente resistivi non troppo lontani dall'equilibrio può essere ottenuta mediante sviluppo in serie rispetto allo stato di equilibrio (che è caratterizzato da $\mathcal{F}_i = 0, J_k = 0$):

$$J_k = \sum_i \left(\frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_i} \right)_0 \mathcal{F}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial \mathcal{F}_i \partial \mathcal{F}_j} \right)_0 \mathcal{F}_i \mathcal{F}_j + \dots \quad (28.71)$$

Si noti che nella (28.71) si è considerata la dipendenza di ogni flusso J_k da tutte le possibili forze termodinamiche $\mathcal{F}_i$.

Per sistemi sufficientemente vicini all'equilibrio, lo sviluppo (28.71) può essere limitato al primo termine (approssimazione lineare), per cui

$$J_k = \sum_i L_{ik} \mathcal{F}_i. \quad (28.72)$$

I fattori

$$L_{ik} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_i} \right)_0 \quad (28.73)$$

che collegano le forze ai flussi sono detti *coefficienti cinetici*.

Poiché un flusso può dipendere non solo dalla sua forza coniugata ma anche da altre forze non coniugate, è necessario distinguere due tipi di coefficienti cinetici:

1. coefficienti diretti L_{ii}
2. coefficienti di accoppiamento $L_{ik} (i \neq k)$

Le equazioni (28.68), (28.69) e (28.70), relative a flusso di calore, flusso di materia e flusso di carica elettrica, considerano i sistemi come puramente resistivi in approssimazione lineare e contengono solo coefficienti cinetici diretti.

Capitolo 29

Processi lineari accoppiati

In questo Capitolo ci occupiamo dell'accoppiamento di processi irreversibili lineari, cui si è già brevemente accennato nel § 28.4. L'accoppiamento di processi irreversibili può dare origine ad importanti effetti, come i fenomeni termoelettrici, cui è dedicato il seguente Cap. 30. In alcuni casi, l'accoppiamento rende anche possibile che un dato processo avvenga con produzione negativa di entropia, purché la produzione negativa sia bilanciata e superata dalla produzione positiva di entropia in un altro processo, accoppiato al primo.

Come abbiamo visto nel Cap. 28, la produzione locale di entropia può venire espressa, per i sistemi continui, dalla (28.52):

$$\sigma = \sum_k J_k \mathcal{F}_k, \quad (29.1)$$

dove J_k e $\mathcal{F}_k$ sono rispettivamente flussi e forze termodinamiche.

Per sistemi puramente resistivi, nell'approssimazione lineare la relazione tra flussi e forze termodinamiche è data dalla (28.72):

$$J_k = \sum_i L_{ik} \mathcal{F}_i, \quad (29.2)$$

dove i fattori L_{ik} sono i coefficienti cinetici, diretti se $i = k$, di accoppiamento se $i \neq k$.

In questo Capitolo vedremo che alcuni vincoli sono imposti ai coefficienti lineari diretti L_{ii} ($i \neq k$) e di accoppiamento L_{ij} dal principio di Curie relativo alle proprietà di simmetria dei sistemi fisici (§ 29.1), dalle relazioni di reciprocità di Onsager (§ 29.2) e dal fatto che la produzione di entropia non può essere negativa (§ 29.3). Alla dimostrazione delle relazioni di reciprocità di Onsager, basata sulle proprietà di simmetria delle leggi fisiche a livello microscopico, è dedicato il § 29.4.

L'esempio pratico dei fenomeni termoelettrici verrà trattato nel Cap. 28.4.

29.1 Principio di Curie e sue conseguenze

Un primo vincolo alle relazioni tra flussi e forze termodinamiche è una conseguenza delle proprietà di simmetria dei sistemi fisici.

I flussi generalizzati J e le forze generalizzate $\mathcal{F}$ possono avere carattere

- scalare (tensori di rango 0); esempio: reazioni chimiche
- vettoriale (tensori di rango 1); esempio: fenomeni di trasporto
- tensoriale (tensori di rango 2); esempio: fenomeni legati alla viscosità

Come nei Capitoli precedenti, anche in questo Capitolo ci limiteremo a trattare forze e flussi di carattere scalare e vettoriale.

In linea di principio, nella (29.2) l'indice k della sommatoria può indicare le singole componenti cartesiane delle forze e dei flussi, cosicché si può pensare ad un accoppiamento tra qualsiasi tipo di forze e flussi, indifferentemente scalari e vettoriali.

In realtà, considerazioni di simmetria espresse dal Principio di Curie mostrano che, almeno per i sistemi isotropi, l'accoppiamento è possibile solo tra forze e flussi dello stesso rango tensoriale (scalari con scalari, vettori con vettori). La produzione locale di entropia può quindi essere espressa separando i due tipi di forze e flussi:

$$\sigma = \sum_i J_i^s \mathcal{F}_i^s + \sum_j \vec{J}_j^v \cdot \vec{\mathcal{F}}_j^v, \quad (29.3)$$

dove l'apice s sta per scalare, l'apice v sta per vettoriale.

Per sistemi isotropi, le relazioni fenomenologiche si esprimono separatamente per forze e flussi scalari e vettoriali:

$$J_i^s = \sum_i L_i^{ss} \mathcal{F}_i^s, \quad \vec{J}_j^v = \sum_j \mathbf{L}_j^{vv} \vec{\mathcal{F}}_j^v, \quad (29.4)$$

dove i coefficienti cinetici L^{ss} sono scalari e i coefficienti cinetici $\mathbf{L}^{vv}$ sono tensori diagonali di rango due, con elementi diagonali uguali

$$\mathbf{L}^{vv} = L^{vv} \mathbf{U}, \quad (29.5)$$

dove L^{vv} è uno scalare e $\mathbf{U}$ è il tensore unità.

Dimostrazione

Nel 1894, il fisico francese Pierre Curie propose un principio, secondo la cui formulazione più semplice "le simmetrie delle cause devono essere ritrovate negli effetti". Nel nostro caso, le cause sono le forze generalizzate, gli effetti sono i flussi generalizzati.

Consideriamo, per semplificare la notazione, solo un flusso scalare J^s e un flusso vettoriale $\vec{J}^v$ connessi ad una forza scalare $\mathcal{F}^s$ e a una forza vettoriale $\vec{\mathcal{F}}^v$.

Supponiamo che fenomeni di diverso rango tensoriale (scalari e vettori) possano essere comunque accoppiati, per cui, scomponendo i vettori nelle loro componenti, le relazioni fenomenologiche sarebbero

$$\begin{cases} J^s = L^{ss} \mathcal{F}^s + L_x^{sv} \mathcal{F}_x^v + L_y^{sv} \mathcal{F}_y^v + L_z^{sv} \mathcal{F}_z^v \\ J_x^v = L_x^{vs} \mathcal{F}^s + \mathbf{L}_{xx}^{vv} \mathcal{F}_x^v + \mathbf{L}_{xy}^{vv} \mathcal{F}_y^v + \mathbf{L}_{xz}^{vv} \mathcal{F}_z^v \\ J_y^v = L_y^{vs} \mathcal{F}^s + \mathbf{L}_{yx}^{vv} \mathcal{F}_x^v + \mathbf{L}_{yy}^{vv} \mathcal{F}_y^v + \mathbf{L}_{yz}^{vv} \mathcal{F}_z^v \\ J_z^v = L_z^{vs} \mathcal{F}^s + \mathbf{L}_{zx}^{vv} \mathcal{F}_x^v + \mathbf{L}_{zy}^{vv} \mathcal{F}_y^v + \mathbf{L}_{zz}^{vv} \mathcal{F}_z^v \end{cases} \quad (29.6)$$

dove il coefficiente cinetico L^{ss} è uno scalare, i coefficienti cinetici $\vec{L}^{sv}$ e $\vec{L}^{vs}$ sono vettori, il coefficiente cinetico $\mathbf{L}^{vv}$ è un tensore di rango 2.

Se il sistema è isotropo, per simmetria (Principio di Curie) i coefficienti cinetici devono essere invarianti rispetto alla direzione degli assi cartesiani.

I vettori polari non sono invarianti rispetto all'inversione degli assi, per cui il Principio di Curie è soddisfatto solo se $\vec{L}^{sv} = \vec{L}^{vs} = 0$, ovvero se sono nulli i coefficienti cinetici di accoppiamento scalare-vettore.

Per quanto riguarda l'accoppiamento vettore-vettore, l'invarianza rispetto alle rotazioni degli assi richiede che il tensore $\mathbf{L}^{vv}$ sia diagonale, con i tre elementi diagonali uguali.

29.2 Relazioni di reciprocità di Onsager

Un secondo vincolo sui coefficienti cinetici è rappresentato dalle relazioni di Onsager.

Supponiamo che i flussi, scalari o vettoriali, siano collegati alle forze, scalari o vettoriali, dalle relazioni

$$J_k = \sum_i L_{ik} \mathcal{F}_i, \quad (29.7)$$

dove gli indici k, i scandiscono le componenti cartesiane di tutti i flussi e di tutte le forze del medesimo rango tensoriale.

Le relazioni di reciprocità di Onsager stabiliscono che

- in assenza di campi magnetici

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (29.8)$$

- in presenza di un campo magnetico $\vec{\mathcal{H}}$ esterno

$$L_{ik}(\vec{\mathcal{H}}) = L_{ki}(-\vec{\mathcal{H}}) \quad (29.9)$$

Le relazioni di Onsager possono essere dimostrate, in base a considerazioni di natura statistica, per sistemi vicini all'equilibrio (come vedremo al § 29.4). La loro verifica sperimentale riguarda un ambito più vasto (si parla talora di Quarto Principio della Termodinamica).

Esempio: conduzione termica

Consideriamo il processo irreversibile di conduzione termica, e studiamo l'accoppiamento tra le tre componenti cartesiane di forze e flussi. La relazione lineare tra la forza termodinamica (cioè il gradiente di temperatura) e il flusso di calore è

$$J_i = \sum_j L_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (29.10)$$

dove $i, j = 1, 2, 3$ individuano le tre componenti cartesiane dei vettori gradiente e flusso.

- a) Se il sistema è *isotropo*, si ha $L_{ij} = LU$, dove L è uno scalare e U è il tensore unità. Il flusso ha la stessa direzione della forza.

Il flusso di calore è legato al gradiente di temperatura dalla relazione $\vec{J} = -K_{th} \vec{\nabla} T$, dove K_{th} è la conducibilità termica. Pertanto

$$\vec{J} = L \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = -L \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T = -K_{th} \vec{\nabla} T, \quad (29.11)$$

per cui il coefficiente cinetico è $L = K_{th} T^2$.

- b) Se il sistema non è isotropo, la direzione del flusso non coincide necessariamente con la direzione della forza generalizzata. La conducibilità termica è un tensore K_{ij} anziché uno scalare. La relazione tra le componenti cartesiane di flussi e forze è

$$J_i = \sum_j L_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{T} \right) = \sum_j -L_{ij} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_j} = \sum_j -K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}. \quad (29.12)$$

Il teorema di Onsager afferma che $L_{ij} = L_{ji}$, per cui anche $K_{ij} = K_{ji}$ per ogni coppia di valori ij .

29.3 Ulteriori vincoli sui coefficienti cinetici

Un terzo vincolo sui coefficienti cinetici deriva dal fatto che la produzione locale totale di entropia non può essere negativa.

Consideriamo il caso semplice di due processi accoppiati (per semplicità, supponiamo che si tratti di due flussi e due forze in un sistema unidimensionale):

$$\begin{cases} J_1 = L_{11} \mathcal{F}_1 + L_{12} \mathcal{F}_2 \\ J_2 = L_{21} \mathcal{F}_1 + L_{22} \mathcal{F}_2 \end{cases} \quad (29.13)$$

La produzione locale di entropia per i due processi accoppiati deve essere positiva

$$\sigma = \sum_k J_k \mathcal{F}_k = L_{11} \mathcal{F}_1^2 + (L_{12} + L_{21}) \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2 + L_{22} \mathcal{F}_2^2 > 0 \quad (29.14)$$

La sommatoria è pertanto una forma quadratica definita positiva. Di conseguenza:

- Poiché $\sigma > 0$ anche se $\mathcal{F}_1 = 0$, deve essere $L_{22} > 0$
- Poiché $\sigma > 0$ anche se $\mathcal{F}_2 = 0$, deve essere $L_{11} > 0$
- Il determinante della forma quadratica deve essere positivo, pertanto

$$L_{12} L_{21} < L_{11} L_{22} \quad (29.15)$$

e tenendo conto della relazione di Onsager $L_{12} = L_{21}$ si ha

$$L_{12}^2 < L_{11} L_{22} \quad (29.16)$$

(I coefficienti di accoppiamento L_{12} e L_{21} possono essere positivi o negativi)

Generalizzando al caso generale di più di due processi accoppiati, si ha comunque che

$$L_{ii} > 0, \quad \det[L_{ij}] > 0. \quad (29.17)$$

29.4 Dimostrazione statistica delle relazioni di Onsager

La dimostrazione statistica delle relazioni di Onsager $L_{ik} = L_{ki}$ si basa essenzialmente sulla simmetria delle leggi fisiche (a livello microscopico) rispetto all'inversione temporale.

Studieremo prima l'effetto della simmetria rispetto all'inversione temporale sulle inevitabili fluttuazioni delle grandezze estensive in un sistema in equilibrio termodinamico (macroscopico).

Assimileremo poi il decadimento di una fluttuazione spontanea ad un processo irreversibile in cui le forze termodinamiche e i flussi delle grandezze estensive sono legate da relazioni fenomenologiche lineari.

29.4.1 Fluttuazioni e correlazione

Consideriamo un sistema termodinamico isolato e fissiamo l'attenzione su due sue coordinate estensive X_j e X_k .

All'equilibrio, nel sistema si verificano fluttuazioni delle coordinate estensive X_j e X_k , dovute a veloci trasferimenti tra sottosistemi del sistema isolato.

Siano δX_j e δX_k le fluttuazioni istantanee relative ad un sottosistema, cioè le deviazioni delle variabili X_j e X_k rispetto ai loro valori medi.

I valori medi delle fluttuazioni sono nulli

$$\langle \delta X_j \rangle = 0, \quad \langle \delta X_k \rangle = 0. \quad (29.18)$$

Non nulli sono invece i valori medi dei termini quadratici

$$\langle (\delta X_j)^2 \rangle, \quad \langle (\delta X_k)^2 \rangle, \quad \langle \delta X_j \delta X_k \rangle. \quad (29.19)$$

In particolare, fissiamo l'attenzione sui momenti di correlazione ritardati

$$\langle \delta X_j \delta X_k(\tau) \rangle, \quad (29.20)$$

che esprimono la correlazione tra la fluttuazione δX_j ad un dato istante e la fluttuazione δX_k ad un istante ritardato del tempo τ .

La simmetria rispetto all'inversione temporale implica che

$$\langle \delta X_j \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta X_j \delta X_k(-\tau) \rangle, \quad (29.21)$$

ovvero che

$$\langle \delta X_j \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta X_j(\tau) \delta X_k \rangle. \quad (29.22)$$

Se ora sottraiamo $\langle \delta X_j \delta X_k \rangle$ a entrambi i membri della (29.22) e dividiamo per τ otteniamo

$$\left\langle \delta X_j \frac{\delta X_k(\tau) - \delta X_k}{\tau} \right\rangle = \left\langle \frac{\delta X_j(\tau) - \delta X_j}{\tau} \delta X_k \right\rangle. \quad (29.23)$$

Al limite $\tau \rightarrow 0$, la (29.23) diviene

$$\left\langle \delta X_j \frac{d(\delta X_k)}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{d(\delta X_j)}{dt} \delta X_k \right\rangle. \quad (29.24)$$

La (29.24) dice che il momento di correlazione tra la fluttuazione δX_j e la velocità della fluttuazione δX_k è uguale al momento di correlazione tra la fluttuazione δX_k e la velocità della fluttuazione δX_j .

29.4.2 Fluttuazioni e leggi fenomenologiche

Assimiliamo ora il decadimento di una fluttuazione ad un processo irreversibile soggetto ad una relazione lineare tra forze e flussi, per cui

$$\frac{d(\delta X_k)}{dt} = \sum_i L_{ki} \mathcal{F}_i, \quad \frac{d(\delta X_j)}{dt} = \sum_i L_{ji} \mathcal{F}_i. \quad (29.25)$$

Inseriamo ora le (29.25) nelle (29.24) e otteniamo

$$\sum_i L_{ki} \langle \delta X_j \mathcal{F}_i \rangle = \sum_i L_{ij} \langle \mathcal{F}_i \delta X_k \rangle. \quad (29.26)$$

La teoria statistica delle fluttuazioni mostra che (in assenza di campi magnetici) la fluttuazione di una forza generalizzata è correlata solo alla fluttuazione del parametro estensivo coniugato secondo la relazione

$$\langle \delta X_j \mathcal{F}_i \rangle = -k_B \delta_{ij}. \quad (29.27)$$

Inserendo la (29.27) nella (29.26) si ritrovano le relazioni di reciprocità di Onsager.

Nota: Si noti che mentre fluttuazioni di grandezze estensive differenti possono essere correlate, le forze termodinamiche sono correlate solo alle fluttuazioni coniugate.

Dimostrazione della (29.27)

Consideriamo un sistema isolato. In condizioni di equilibrio

$$S_0 = k_B \ln \Omega_0. \quad (29.28)$$

La fluttuazione δX_k di una grandezza estensiva X_k comporta una riduzione di entropia

$$\Delta S = S - S_0 = k_B \ln \frac{\Omega}{\Omega_0} < 0. \quad (29.29)$$

La probabilità della fluttuazione è

$$\mathcal{P}(\delta X_k) = C \frac{\Omega}{\Omega_0} = C \exp(\Delta S/k_B), \quad (29.30)$$

dove C è una costante di normalizzazione.

1.

Consideriamo ora la variazione ΔS di entropia dovuta alle fluttuazioni contemporanee di più grandezze intensive. Se le fluttuazioni non sono troppo grandi, si può esprimere ΔS mediante sviluppo in serie rispetto alla posizione di equilibrio:

$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial (\delta X_i)} \right)_0 \delta X_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial (\delta X_i) \partial (\delta X_j)} \right)_0 \delta X_i \delta X_j + \dots \quad (29.31)$$

Il primo termine a destra della (29.31) è nullo (condizione di equilibrio termodinamico per i sistemi isolati). Possiamo pertanto riscrivere la (29.31), troncata al secondo ordine, come

$$\Delta S = - \sum_{ij} g_{ij} \delta X_i \delta X_j, \quad \text{dove} \quad g_{ij} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial (\delta X_i) \partial (\delta X_j)} \right)_0. \quad (29.32)$$

La densità di probabilità della fluttuazione $\delta X_1, \delta X_2, \dots = \{\delta X_k\}$ si esprime, generalizzando la (29.30),

$$\mathcal{P}(\{\delta X_k\}) = C \exp \left(-\frac{1}{k_B} \sum_{ij} g_{ij} \delta X_i \delta X_j \right). \quad (29.33)$$

2.

La fluttuazione δX_i induce una forza termodinamica di richiamo

$$\mathcal{F}_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial(\delta X_i)} = - \sum_j g_{ij} \delta X_j = k_B \frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial(\delta X_i)} = \frac{k_B}{\mathcal{P}} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial(\delta X_i)}. \quad (29.34)$$

3.

Siamo in grado ora di calcolare il valore medio espresso dal primo della (29.27), integrando sullo spazio scandito da tutte le fluttuazioni $\{\delta X_n\}$ il prodotto $\delta X_j \mathcal{F}_i$ moltiplicato per la densità di probabilità:

$$\langle \delta X_j \mathcal{F}_i \rangle = \int \cdots \int \delta X_j \mathcal{F}_i \mathcal{P}(\{\delta X_n\}) d(\{\delta X_n\}). \quad (29.35)$$

Sostituiamo $\mathcal{F}_i$ come espresso dall'ultimo membro della (29.34):

$$\langle \delta X_j \mathcal{F}_i \rangle = k_B \int \cdots \int \delta X_j \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial(\delta X_i)} d(\{\delta X_n\}). \quad (29.36)$$

Calcoliamo ora per parti l'integrale rispetto alla sola variabile δX_j :

$$\begin{aligned} \int \delta X_j \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial(\delta X_i)} d(\delta X_j) &= \left[\delta X_j \mathcal{P} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P} \frac{\delta X_j}{\delta X_i} d(\delta X_j) \\ &= 0 - \delta_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P} d(\delta X_j). \end{aligned} \quad (29.37)$$

Reinserendo l'integrale cosivalutato nella (29.36) si ottiene infine

$$\langle \delta X_j \mathcal{F}_i \rangle = -k_B \delta_{ij} \int \cdots \int \mathcal{P}(\{\delta X_n\}) d(\{\delta X_n\}) = -k_B \delta_{ij}. \quad (29.38)$$

Capitolo 30

Fenomeni termoelettrici

In questo Capitolo studieremo un caso particolare di accoppiamento di processi irreversibili, ossia il caso dei fenomeni termoelettrici, che riguarda l'accoppiamento dei processi di conduzione elettrica e di conduzione termica nei metalli.

La conduzione elettrica si manifesta quando alle estremità di un conduttore metallico è applicata una differenza di potenziale elettrico; la conduzione termica si manifesta quando alle estremità del conduttore metallico è applicata una differenza di temperatura (§ 30.1).

I due processi irreversibili di conduzione elettrica e di conduzione termica si manifestano contemporaneamente, cioè sono accoppiati, quando le estremità del conduttore metallico sono mantenute a temperature differenti e a differente potenziale elettrico (§ 30.2).

L'accoppiamento dà origine a tre diversi nuovi effetti, gli effetti Seebeck (§ 30.3), Peltier e Thomson (§ 30.4), che verranno analizzati in seguito; come vedremo, le relazioni tra i diversi effetti termoelettrici sono chiarite teoricamente grazie alle relazioni di reciprocità di Onsager.

L'effetto Seebeck trova un'applicazione particolarmente importante nelle termocoppie (coppie di conduttori metallici differenti, congiunte alle estremità), che consentono di ottenere la misurazione indiretta di una temperatura mediante la misurazione diretta di una forza elettromotrice (§ 30.3).

30.1 Conduzione elettrica e conduzione termica

Consideriamo un *conduttore metallico* filiforme, nel quale possiamo instaurare separatamente o congiuntamente i due processi di conduzione (elettrica e termica). Avremo a che fare con forze termodinamiche e flussi unidimensionali; in particolare, con il simbolo ∇ indicheremo il gradiente unidimensionale: $\nabla = \nabla_x = \partial/\partial x$.

30.1.1 Conduzione elettrica

Se applichiamo alle due estremità del filo metallico una differenza finita di potenziale elettrico ϕ , nel filo si instaura una corrente elettrica I , legata alla differenza di potenziale dalla legge di Ohm, $V = RI$, dove R è la resistenza elettrica del filo.

A livello locale la legge di Ohm può essere riscritta con riferimento alla densità di corrente $J = I/S$, dove S è la sezione del filo, e al campo elettrico $\mathcal{E} = -\nabla\phi$:

$$J = -\sigma_{\text{el}} \nabla\phi, \quad (30.1)$$

dove σ_{el} è la conducibilità elettrica.

La conduzione elettrica nei metalli è dovuta al moto degli elettroni, per cui la conducibilità può essere espressa in funzione del flusso di materia J_n (ossia del flusso di elettroni) $J = -eJ_n$. La forza coniugata al flusso di materia J_n è $\nabla(-\mu)$, dove $\mu = \mu_c - e\phi$ è il potenziale elettrochimico; in questo caso il potenziale chimico μ_c , legato alla variazione di concentrazione degli elettroni, è nullo, per cui semplicemente $\mu = -e\phi$.

La relazione locale tra il flusso di materia (elettroni) J_n e la forza termodinamica coniugata $\nabla(-\mu/T)$ è convenientemente scritta come

$$J_n = \frac{T\sigma_{el}}{e^2} \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right). \quad (30.2)$$

La conduzione elettrica nei metalli è un processo *irreversibile*. L'energia comunicata dal campo elettrico agli elettroni non dà origine ad un moto accelerato, come avverrebbe nel vuoto, ma viene dissipata sotto forma di calore a causa delle interazioni degli elettroni con gli ioni in moto di agitazione termica (*effetto Joule*). La potenza $\mathcal{P}$ dissipata per unità di volume è $\mathcal{P}/V = e^2 J_n^2 / \sigma_{el}$.

30.1.2 Conduzione termica

Se colleghiamo le due estremità del filo metallico a due serbatoi termici a temperature differenti, nel filo si instaura una conduzione di calore (*effetto Fourier*). La relazione locale tra il flusso di calore e il gradiente di temperatura è data dalle (28.67) e (28.68), che, per il filo unidimensionale, possono essere riscritte in forma scalare

$$J_Q = -K_{th} \nabla T = J_Q = K_{th} T^2 \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (30.3)$$

dove K_{th} è la conducibilità termica e $\nabla(1/T)$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di calore.

Anche la conduzione del calore è un processo *irreversibile*. L'irreversibilità è direttamente legata al Secondo Principio della Termodinamica.

30.1.3 Considerazioni sul ruolo degli elettroni

Considerazioni di natura microscopica, anche se esulano dagli scopi e dai metodi della termodinamica macroscopica, possono essere di aiuto per comprendere i meccanismi della conduzione elettrica e della conduzione termica nei metalli e i motivi del loro possibile accoppiamento.

Una trattazione rigorosa richiederebbe un approccio quantistico e risulterebbe alquanto complessa. Ci limiteremo quindi a considerazioni qualitative semi-classiche.

Nei metalli sia la conduzione elettrica che la conduzione termica sono riconducibili al movimento degli elettroni. In realtà, alla conducibilità termica contribuisce anche la propagazione del moto di vibrazione degli ioni; tale contributo è però trascurabile, nei metalli, rispetto al contributo elettronico.

Un semplice modello consiste nel considerare gli elettroni di valenza di un metallo come costituenti un gas disperso tra gli ioni (nuclei + elettroni interni) legati al reticolo cristallino.

Un campo elettrico esterno accelera gli elettroni nella direzione del campo. Le interazioni degli elettroni con gli ioni oscillanti intorno alle loro posizioni di equilibrio impediscono però agli elettroni di mantenere un moto accelerato, dando luogo ad una forma di attrito, per cui l'energia viene dissipata per effetto Joule e gli elettroni si muovono nella direzione del campo elettrico con una velocità media costante di deriva (in inglese *drift velocity*). Poiché l'intensità del moto oscillatorio degli ioni cresce con la temperatura, anche la resistenza opposta al moto degli elettroni cresce con la temperatura.

Più complessa è la spiegazione della conduzione termica. Facciamo sempre riferimento al modello classico del gas di elettroni; più alta è la temperatura, più intenso è il moto locale di agitazione termica degli elettroni. In presenza di un gradiente di temperatura, le collisioni tra elettroni provocano un continuo trasferimento di energia cinetica media degli elettroni dalle zone ad alta temperatura alle zone a bassa temperatura, senza trasferimento di materia (trasferimento di calore per conduzione).

Se c'è anche la possibilità di scambio di elettroni con l'esterno, si può verificare anche un flusso netto di elettroni, che dà origine al trasferimento di calore per convezione.

La possibilità di accoppiamento tra conduzione elettrica e conduzione termica è quindi riconducibile al fatto che i due fenomeni sono entrambi collegati al comportamento degli elettroni.

30.2 Accoppiamento dei processi e produzione di entropia

Consideriamo ora i due processi di conduzione elettrica e termica accoppiati in un conduttore metallico, alle cui estremità sono applicati contemporaneamente valori differenti di temperatura e potenziale elettrico.

Vogliamo per prima cosa esprimere la produzione locale di entropia nell'unità di tempo dovuta ai due processi accoppiati. La scelta di flussi e forze termodinamiche nei processi accoppiati non è univoca, come abbiamo visto nel § 28.4. Per prima cosa, cerchiamo quindi la scelta più opportuna.

Primo sistema di forze e flussi

Possiamo esprimere la produzione locale di entropia nell'unità di tempo applicando la (28.51) al caso unidimensionale privo di reazioni chimiche:

$$\sigma = J_u \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + J_n \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right), \quad (30.4)$$

dove

- a1) J_u è il flusso di energia interna,
- a2) J_n è il flusso di materia, in questo caso corrispondente al flusso di elettroni, di verso opposto al flusso convenzionale della corrente elettrica
- b1) $\nabla(1/T)$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di energia interna
- b2) $\nabla(-\mu/T)$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di elettroni, dove $\mu = -e\phi$ è il prodotto del potenziale elettrico ϕ per la carica dell'elettrone $-e$.

Secondo sistema di forze e flussi

Se il sistema fosse sede solo di trasporto di energia interna, senza trasporto di materia, il flusso di energia interna corrisponderebbe al flusso di calore, $J_u = J_q$.

In presenza di flusso di materia (in questo caso elettroni) il flusso di energia J_u non corrisponde al flusso di calore J_q dovuto solamente al gradiente di temperatura (effetto Fourier). La scelta di forze e flussi che compare nella (30.4) non consente pertanto la separazione netta dei due processi irreversibili (effetti Fourier e Joule).

Per separare i due effetti, è conveniente modificare la scelta di forze e flussi secondo le procedure introdotte nel § 28.4. In particolare, secondo la (28.65), il flusso di calore può essere espresso come $J_q = T J_s = J_u - \mu J_n$. La nuova scelta dei flussi è pertanto la seguente

- c1) $J_q = J_u - \mu J_n$ è il flusso di calore,
- c2) J_n è il flusso di elettroni,

cui corrisponde la nuova scelta di forze termodinamiche, ottenuta a partire dalla (28.64) tenendo conto che $J_q = T J_s$

- d1) $\nabla(1/T)$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di calore
- d2) $\nabla(-\mu)/T$ è la forza termodinamica coniugata al flusso di elettroni.

Con questa nuova scelta di forze e flussi, l'espressione della produzione locale di entropia diviene

$$\sigma = J_q \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + J_n \frac{1}{T} \nabla(-\mu) \quad (30.5)$$

dove ora il primo termine dipende solo dal flusso di calore, il secondo solo dal flusso di materia.

Flusso di energia e flusso di calore

Prima di procedere con lo studio dell'accoppiamento tra conduzione elettrica e conduzione termica, vogliamo cercare di comprendere meglio la differenza tra i flussi di energia J_u e di calore J_q .

Allo scopo, consideriamo un filo metallico termicamente isolato percorso da corrente elettrica in uno stato stazionario. L'isolamento termico implica che gli scambi di energia e calore tra sistema e ambiente avvengono solo alle estremità del filo.

I flussi di energia e di elettroni, J_u e J_n , sono costanti lungo il filo, in quanto si tratta di flussi di grandezze conservative in stato stazionario; pertanto $\nabla J_u = 0$ e $\nabla J_n = 0$.

Il potenziale elettrico $\mu = -e\phi$ non è invece costante lungo il filo, per cui $\nabla(-\mu) \neq 0$. Di conseguenza non è costante lungo il filo neppure il flusso di calore (che peraltro non è una grandezza conservativa); il gradiente del flusso di calore è

$$\nabla J_q = \nabla(J_u - \mu J_n) = J_n \nabla(-\mu) \quad (30.6)$$

Sostituendo la (30.6) nella (30.5), la produzione di entropia può essere espressa come

$$\sigma = J_q \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \nabla J_q. \quad (30.7)$$

La (30.7) non ha la forma standard (somma di prodotti di forze per flussi), ma mette bene in luce le due cause fisiche della produzione di entropia:

1. Il primo termine è la produzione di entropia dovuta al flusso uniforme di calore in un gradiente di temperatura (effetto Fourier).
2. Il secondo termine è la produzione di entropia dovuta al progressivo sviluppo di calore quando gli elettroni si muovono in un gradiente di potenziale elettrico (effetto Joule).

Nello stato stazionario il flusso di energia $J_u = J_q + \mu J_n$ rimane costante lungo il conduttore; il progressivo aumento del flusso di calore J_q tra le estremità ad alto e a basso potenziale elettrico è compensato dalla diminuzione del flusso di energia potenziale μJ_n .

30.2.1 Relazioni tra forze e flussi

La (30.5) esprime la produzione locale di entropia in un conduttore metallico soggetto contemporaneamente a gradienti di temperatura e di potenziale elettrico.

Si verifica sperimentalmente che i due processi irreversibili di conduzione elettrica e termica sono accoppiati, ossia che ognuno dei due flussi J_q e J_n dipende da entrambe le forze termodinamiche che compaiono nella (30.5). Le relazioni fenomenologiche lineari (28.72) tra forze e flussi sono quindi

$$\begin{cases} J_n = L_{11} (1/T) \nabla(-\mu) + L_{12} \nabla(1/T) \\ J_q = L_{21} (1/T) \nabla(-\mu) + L_{22} \nabla(1/T) \end{cases} \quad (30.8)$$

Nelle (30.8) compaiono 4 coefficienti cinetici L_{ij} , due diretti, L_{11} e L_{22} , e due di accoppiamento, L_{12} e L_{21} .

Relazione di reciprocità di Onsager

Innanzitutto consideriamo il fatto che, in assenza di campi magnetici, la relazione di reciprocità di Onsager (29.8) garantisce che

$$L_{12} = L_{21}; \quad (30.9)$$

i coefficienti cinetici indipendenti nelle (30.8) si riducono quindi a tre.

Vogliamo ora collegare i tre coefficienti cinetici L_{ij} a proprietà fisiche del sistema, espresse da grandezze misurabili. È naturale cercare per prima cosa una connessione con la conducibilità elettrica σ_e e la conducibilità termica K_{th} .

Conducibilità elettrica

Se imponiamo $\nabla(1/T) = 0$ (condizioni isoterme) nelle (30.8), il flusso locale di elettroni J_n è dovuto solo al gradiente del potenziale elettrico $\nabla(-\mu) = \nabla(e\phi)$. La densità convenzionale di corrente elettrica è

$$J = -e J_n = -\sigma_{\text{el}} \nabla(\phi) = -\sigma_{\text{el}} \nabla(-\mu)/e. \quad (30.10)$$

dove σ_{el} è la conducibilità elettrica. Pertanto, sostituendo J_n dalla (30.10) nella (30.8), si vede che il coefficiente cinetico L_{11} è legato direttamente alla conducibilità elettrica dalla relazione

$$L_{11} = \frac{T}{e^2} \sigma_{\text{el}}. \quad (30.11)$$

La condizione locale $\nabla(1/T) = 0$ non implica che non ci sia flusso di calore; dalle (30.8) si ottiene che il flusso locale di calore è

$$J_q = L_{21} \frac{1}{T} \nabla(-\mu); \quad (30.12)$$

si tratta del flusso di calore necessario a smaltire l'energia dissipata per effetto Joule mantenendo costante la temperatura del conduttore.

Non siamo per ora in grado di collegare il coefficiente L_{21} ad una proprietà misurabile del conduttore. È però conveniente, per gli sviluppi futuri, esprimere il rapporto tra i due coefficienti cinetici L_{21} e L_{11} come

$$\eta = -\frac{L_{21}}{L_{11}} = -\left(\frac{J_q}{J_n}\right)_{\nabla T=0}. \quad (30.13)$$

Conducibilità termica

Se imponiamo $\nabla(-\mu) = 0$ (gradiente nullo di potenziale elettrico) nelle (30.8), il flusso locale di calore J_q è dovuto solo al gradiente di temperatura $\nabla(1/T)$. Si ritrova la (29.11), relativa al caso della conduzione termica in assenza di campo elettrico, con

$$K_{\text{th}} = L/T^2 = L_{22}/T^2, \quad (30.14)$$

dove K_{th} è la conducibilità termica, che risulta quindi proporzionale al coefficiente L_{22} .

Tale risultato non è però interessante nel nostro caso, perché l'assenza di campo elettrico implica l'assenza del fenomeno di conduzione elettrica e quindi l'assenza di accoppiamento. (Al contrario, un gradiente nullo di temperatura non preclude la possibilità di un flusso di calore, come abbiamo visto più sopra; non c'è perfetta simmetria tra i due fenomeni irreversibili accoppiati).

È più fruttuoso, per i nostri scopi, imporre $J_n = 0$ nelle (30.8), lasciando $\nabla(-\mu) \neq 0$. Il flusso di calore dipende ora da entrambi i gradienti, di temperatura e di potenziale. La condizione $J_n = 0$ si ottiene quando il flusso di elettroni generato dal campo elettrico è esattamente controbilanciato da un flusso di elettroni di verso contrario dovuto a convezione termica.

Osserviamo subito che dalla prima delle (30.8), imponendo $J_n = 0$, si può ottenere un'espressione alternativa del rapporto (30.13) tra coefficienti cinetici:

$$\eta = -\frac{L_{21}}{L_{11}} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} = \left(\frac{\nabla\mu}{\nabla T}\right)_{J_n=0}. \quad (30.15)$$

Cerchiamo ora una connessione tra la conducibilità termica K_{th} e i coefficienti cinetici. Il flusso di calore è legato al gradiente di temperatura dalla relazione

$$J_q = -K_{\text{th}} \nabla T = T^2 K_{\text{th}} \nabla \left(\frac{1}{T}\right). \quad (30.16)$$

Sostituendo nella seconda delle (30.8) il fattore $\nabla(-\mu)$ preso dalla prima delle (30.8) con $J_n = 0$, si trova

$$J_q = \left[L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right] \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \quad (30.17)$$

ossia

$$K_{\text{th}} = \frac{1}{T^2} \frac{L_{11} L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}} = \frac{1}{T^2} L_{22} - \frac{1}{T^2} \frac{L_{12}^2}{L_{11}}. \quad (30.18)$$

Si noti la differenza con la (30.14).

Le due equazioni (30.11) e (30.18) collegano i tre coefficienti cinetici indipendenti L_{11} , L_{12} , L_{22} a due sole grandezze misurabili, la conducibilità elettrica σ_{el} e la conducibilità termica K_{th} .

La determinazione di tutti tre i coefficienti cinetici indipendenti è possibile se siamo in grado di dare un significato sperimentale anche al rapporto tra coefficienti cinetici definito dalle (30.13) e (30.15). In particolare, la (30.15) eguaglia il rapporto η tra i coefficienti cinetici L_{12} e L_{11} al rapporto tra un gradiente di potenziale elettrico e un gradiente di temperatura. Tale rapporto è legato all'effetto Seebeck, che analizzeremo qui di seguito.

30.3 Effetto Seebeck. La termocoppia

Alle estremità di un conduttore metallico mantenute a diversa temperatura si sviluppa una differenza di potenziale elettrico. Il fenomeno è detto effetto Seebeck, e può essere spiegato come segue. Il flusso di calore generato dalla differenza di temperatura può avvenire sia per conduzione che per convezione; la convezione comporta un flusso di elettroni; se il conduttore è elettricamente isolato, il flusso di elettroni provoca uno squilibrio di carica elettrica e quindi una differenza di potenziale elettrico alle sue due estremità. La differenza di potenziale elettrico arresta il flusso di elettroni di convezione.

In termini locali, al gradiente di temperatura si associa un gradiente di potenziale elettrico. Il rapporto tra gradiente di potenziale elettrico a gradiente di temperatura è detto potere termoelettrico del dato materiale e corrisponde al rapporto η della (30.15).

La misurazione assoluta del potere termoelettrico η di un metallo è pressoché impossibile utilizzando un normale voltmetro collegato alle due estremità del conduttore mantenute a temperature diverse, in quanto anche i due morsetti del voltmetro sarebbero a temperature diverse ed il suo circuito interno sarebbe pure soggetto all'effetto Seebeck.

Nella pratica è invece relativamente semplice la misura relativa del potere termoelettrico di due metalli diversi uniti per le estremità a formare quella che viene chiamata una termocoppia.

30.3.1 La termocoppia

Un'applicazione particolarmente importante dell'accoppiamento dei due processi irreversibili di conduzione elettrica e conduzione termica si ha quando due fili di metalli diversi sono congiunti alle estremità e le giunzioni sono mantenute a temperature differenti. La differenza di temperatura dà origine non solo ad un flusso irreversibile di calore J_q ma anche ad una forza elettromotrice (effetto Seebeck) che corrisponde ad una differenza di potenziale tra le due giunzioni e dà origine ad un flusso irreversibile J_n di cariche elettriche (Fig. 30.1, a sinistra).

Il dispositivo così realizzato si chiama termocoppia ed è utilizzato per la misurazione della temperatura.

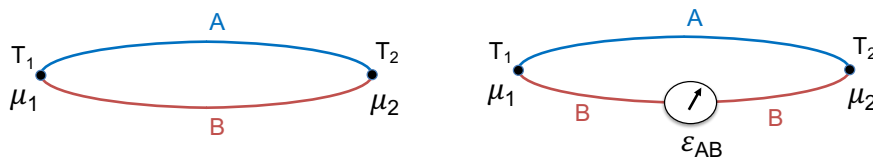


Figura 30.1: Termocoppia. A sinistra: due metalli diversi A e B congiunti alle estremità, con le giunzioni mantenute alle temperature T_1 e T_2 . A destra: il circuito dei due metalli è interrotto con l'inserimento di un voltmetro.

Vediamo ora più in dettaglio le caratteristiche delle termocoppie.

Consideriamo due fili di metalli diversi, A e B , posti a contatto alle estremità (giunzioni); se le giunzioni sono mantenute a temperature diverse, T_1 e T_2 , nel circuito costituito dai due fili si sviluppa una forza elettro-motrice $\mathcal{E}$, il cui valore dipende dalla natura dei due metalli A e B ed è funzione della differenza di temperatura. La forza elettromotrice può venire misurata inserendo nel circuito un voltmetro (Fig. 30.1, a destra). Se una delle due temperature, ad esempio T_1 , è nota (temperatura di riferimento), il valore della temperatura T_2 può essere ottenuto dal valore di $\mathcal{E}$, una volta effettuata la taratura della termocoppia.

Il potere termoelettrico ϵ_{AB} della termocoppia formata dai due metalli A e B è definito come la derivata della forza elettromotrice rispetto alla temperatura T_2

$$\epsilon_{AB} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T_2} \quad (30.19)$$

Esempio: Esistono in commercio vari tipi di termocoppie che differiscono per la coppia di metalli A e B . Le termocoppie di tipo K, ad esempio, sono formate da un filo di Chromel (lega Ni-Cr) e da un filo di Alumel (lega Ni-Al). La loro sensibilità è di circa $41 \mu\text{V/K}$. Il loro campo di misura va da circa 70 a circa 1500 K.

Nella termocoppia di Fig. 30.1, a destra, composta dai due metalli A e B , interrompiamo il filo B inserendo un voltmetro con resistenza elettrica idealmente infinita, cosicché la corrente elettrica si annulla, $J_n = 0$ (ma non si annulla il flusso di calore, $J_q \neq 0$).

Imponendo $J_n = 0$ nella prima delle (30.8) si ottiene una relazione tra gradiente di temperatura e gradiente di potenziale elettrico:

$$\nabla \mu = -\frac{L_{12}}{T L_{11}} \nabla T. \quad (30.20)$$

Possiamo ora usare la (30.20) per calcolare le cadute di potenziale lungo i tre tratti metallici:

- tra le giunzioni 1 e 2 lungo il conduttore A ,
- tra la giunzione 1 e il terminale x del voltmetro, lungo il conduttore B ,
- tra la giunzione 2 e il terminale y del voltmetro, lungo il conduttore B :

$$\mu_1 - \mu_2 = \int_2^1 \frac{L_{12}^A}{T L_{11}^A} dT, \quad \mu_x - \mu_1 = \int_1^x \frac{L_{12}^B}{T L_{11}^B} dT, \quad \mu_2 - \mu_y = \int_y^2 \frac{L_{12}^B}{T L_{11}^B} dT. \quad (30.21)$$

Ricavando μ_1 e μ_2 dalla seconda e terza equazione e inserendoli nella prima, si ricava la forza elettro-motrice misurata dal voltmetro per $J_n = 0$ (supponendo che $T_x = T_y$):

$$\mathcal{E} = \frac{1}{e} (\mu_y - \mu_x) = \frac{1}{e} \int_1^2 \left[\frac{L_{12}^A}{T L_{11}^A} - \frac{L_{12}^B}{T L_{11}^B} \right] dT. \quad (30.22)$$

Ponendo fissa la temperatura di riferimento T_1 , il potere termoelettrico della termocoppia AB è

$$\epsilon_{AB} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T_2} = \frac{L_{12}^A}{e T L_{11}^A} - \frac{L_{12}^B}{e T L_{11}^B}. \quad (30.23)$$

Il potere termoelettrico di un metallo è definito come

$$\epsilon = \frac{L_{12}}{e T L_{11}} = \frac{\eta}{e T}, \quad (30.24)$$

e corrisponde, a meno del fattore eT , al rapporto η tra coefficienti cinetici espresso dalle (30.11) e (30.18). Il potere termoelettrico della termocoppia AB è quindi

$$\epsilon_{AB} = \epsilon_A - \epsilon_B. \quad (30.25)$$

Il potere termoelettrico assoluto ϵ di un metallo rappresenta la terza grandezza cercata per definire i tre coefficienti cinetici.

30.3.2 Determinazione dei coefficienti cinetici

Possiamo ora riscrivere le equazioni dinamiche, cioè le relazioni fenomenologiche tra forze e flussi (30.8), esprimendo i coefficienti cinetici L_{ij} in funzione delle tre grandezze σ_{el} , K_{th} ed ϵ introdotte sopra.

Facendo uso delle (30.11), (30.18) e (30.24) si può facilmente trovare

$$L_{11} = \frac{T \sigma_{\text{el}}}{e^2}, \quad L_{12} = \frac{\epsilon T^2 \sigma_{\text{el}}}{e}, \quad L_{22} = T^2 K_{\text{th}} + \epsilon^2 T^3 \sigma_{\text{el}}. \quad (30.26)$$

Sostituendo le (30.26) nelle (30.8) si possono riscrivere le relazioni fenomenologiche:

$$\begin{cases} J_n = \frac{\sigma_{\text{el}}}{e^2} \nabla(-\mu) + \frac{\epsilon T^2 \sigma_{\text{el}}}{e} \nabla\left(\frac{1}{T}\right) \\ J_q = \frac{\epsilon T \sigma_{\text{el}}}{e} \nabla(-\mu) + [T^2 K_{\text{th}} + \epsilon^2 T^3 \sigma_{\text{el}}] \nabla\left(\frac{1}{T}\right) \end{cases} \quad (30.27)$$

Sul significato del flusso di calore

Dalla prima delle (30.27) ricaviamo

$$\nabla(-\mu) = \frac{e^2}{\sigma_{\text{el}}} J_n - \epsilon e T^2 \nabla\left(\frac{1}{T}\right). \quad (30.28)$$

Sostituendo la (30.28) nella seconda delle (30.27) si ottiene la seguente espressione per il flusso di calore:

$$J_q = -K_{\text{th}} \nabla T + T \epsilon e J_n, \quad (30.29)$$

cui corrisponde il flusso di entropia

$$J_s = -(1/T) K_{\text{th}} \nabla T + \epsilon e J_n. \quad (30.30)$$

Il flusso di calore è quindi dovuto

1. alla conduzione termica dovuta al gradiente di temperatura, primo termine a destra nella (30.29);
2. al moto degli elettroni, che trasportano entropia, secondo termine a destra nella (30.29); è il fenomeno della convezione.

30.4 Effetti Peltier e Thomson

Nelle termocoppie, oltre all'effetto Seebeck, si manifestano altri due effetti interessanti:

a. Effetto Peltier.

Consideriamo sempre una coppia di fili di metalli diversi congiunti alle estremità. Una corrente elettrica che percorre il circuito provoca rilascio o assorbimento reversibile di calore alle giunzioni (fenomeno che si aggiunge alla conduzione irreversibile di calore e all'effetto Joule).

b. Effetto Thomson.

Una corrente elettrica in un circuito soggetto ad un gradiente termico provoca rilascio o assorbimento reversibile di calore lungo i fili (in aggiunta all'effetto Joule).

I tre effetti Seebeck, Peltier e Thomson sono connessi in modo inscindibile con i due effetti irreversibili Fourier e Joule. Il loro studio fu iniziato alla metà dell'800 da Thomson (lord Kelvin), che derivò per via puramente sperimentale i rapporti tra gli effetti Seebeck, Peltier e Thomson. Una spiegazione teorica soddisfacente di questi rapporti è stata ottenuta solo tenendo in conto anche gli effetti Fourier e Joule grazie agli sviluppi della termodinamica dei processi irreversibili, in particolare, come vedremo qui di seguito, grazie alla relazione di reciprocità di Onsager per i coefficienti cinetici.

30.4.1 Effetto Peltier

Alla giunzione tra due fili metallici A e B percorsi da corrente elettrica le temperature e i potenziali elettrici sono uguali, $T^{(A)} = T^{(B)}$ e $\mu^{(A)} = \mu^{(B)}$.

Poiché il numero di elettroni si deve conservare, i flussi di elettroni sono uguali nei due fili: $J_n^{(A)} = J_n^{(B)}$. L'energia degli elettroni è diversa nei due metalli, pertanto sono diversi i flussi di energia (e di calore) nei due fili: $J_u^{(A)} \neq J_u^{(B)}$ e quindi $J_q^{(A)} \neq J_q^{(B)}$.

La differenza tra i flussi di calore nei due fili $J_q^{(A)} - J_q^{(B)}$ corrisponde a calore scambiato con l'ambiente circostante (fenomeno che si aggiunge alla conduzione irreversibile di calore e all'effetto Joule). L'effetto Peltier è reversibile: invertendo il verso della corrente elettrica si inverte il verso del flusso di calore.

Si definisce il coefficiente di Peltier (calore sviluppato per flusso unitario di carica)

$$\pi_{AB} = \frac{J_q^{(B)} - J_q^{(A)}}{e J_n} \quad (30.31)$$

Se imponiamo $\nabla(1/T) = 0$ nelle (30.27) (cioè imponiamo che la giunzione sia isoterma) troviamo immediatamente la relazione tra flussi di calore e flussi di elettroni per i due metalli:

$$J_q^{(A)} = T \epsilon_A e J_n, \quad J_q^{(B)} = T \epsilon_B e J_n \quad (30.32)$$

Facendo la differenza $J_q^{(B)} - J_q^{(A)}$ è facile vedere che il coefficiente di Peltier è legato al potere termoelettrico dalla relazione

$$\pi_{AB} = T(\epsilon_B - \epsilon_A). \quad (30.33)$$

La relazione, trovata empiricamente da W. Thomson (lord Kelvin) nel 1842, viene così derivata facendo uso delle relazioni fenomenologiche tra forze e flussi e della relazione di Onsager.

30.4.2 Effetto Thomson

Consideriamo un conduttore soggetto ad un gradiente di temperatura e quindi percorso da un flusso di calore. Se il conduttore è circondato da serbatoi termici a diverse temperature, in modo che in ogni punto il conduttore abbia la stessa temperatura del serbatoio locale, non c'è flusso di calore tra il conduttore e l'ambiente circostante.

Se nel conduttore scorre anche una corrente elettrica descritta da un flusso J_n di elettroni, si verifica uno scambio di calore tra il conduttore ed i serbatoi, dovuto alla corrente elettrica in presenza di un gradiente di temperatura (fenomeno che si aggiunge all'effetto Joule irreversibile). L'effetto Thomson è reversibile: invertendo il verso della corrente elettrica si inverte il verso del flusso di calore.

Si definisce il coefficiente di Thomson

$$\tau = \frac{\text{calore di Thomson}}{\nabla T e J_n} \quad (30.34)$$

Facendo uso delle equazioni dinamiche (30.27) si può trovare un collegamento tra effetto Thomson ed effetto Seebeck:

$$\tau = -T \frac{d\epsilon}{dT}. \quad (30.35)$$

Il coefficiente di Thomson τ si può collegare anche al coefficiente di Peltier π_{AB} . Derivando la (30.33) si ottiene infatti

$$\frac{d\pi_{AB}}{dT} = \epsilon_B - \epsilon_A + \tau_A - \tau_B. \quad (30.36)$$

Anche la (30.36) fu ottenuta empiricamente da W. Thomson (lord Kelvin) a metà Ottocento.

Dimostrazione della (30.35)

Nel conduttore non isolato il flusso di energia ha divergenza non nulla, che può essere espressa (in notazione unidimensionale) come

$$\nabla J_u = \nabla(J_q + \mu J_n) = \nabla J_q + J_n \nabla \mu \quad (30.37)$$

(perché $\nabla J_n = 0$, il numero di elettroni nel conduttore si conserva).

Sostituendo nella (30.37) le espressioni (30.28) e (30.29) di $\nabla(-\mu)$ e di J_q si ottiene

$$\nabla J_u = \nabla[-K_{th} \nabla T] + T(e J_n) \nabla \epsilon - (e^2/\sigma_{el}) J_n J_n \quad (30.38)$$

Il primo termine a destra nella (30.38) è legato al gradiente di temperatura e non dipende dalla presenza della corrente elettrica nel conduttore. Non contribuisce pertanto alla divergenza di J_u dovuta agli effetti Joule e Thomson, che si esprime quindi come

$$\nabla J_u = T(e J_n) \nabla \epsilon - (1/\sigma_{el})(e J_n)^2 \quad (30.39)$$

Ponendo

$$\nabla \epsilon = \frac{d\epsilon}{dT} \nabla T \quad (30.40)$$

si ha infine

$$\nabla J_u = T(e J_n) \frac{d\epsilon}{dT} \nabla T - \frac{1}{\sigma_{el}} (e J_n)^2. \quad (30.41)$$

Analizziamo i due termini a destra nella (30.41).

1. Il primo termine si riferisce all'effetto Thomson; la variazione del flusso di energia è legata al gradiente di temperatura e alla variazione con la temperatura del potere termoelettrico ϵ . Il contributo di Thomson può essere positivo o negativo a seconda della direzione relativa di J_n e ∇T .
Da questo primo termine si ricava facilmente la relazione (30.35).
2. Il secondo termine si riferisce all'effetto Joule. La variazione del flusso di energia è sempre negativa ed è proporzionale al quadrato del flusso di elettroni.

Capitolo 31

Stati stazionari di non equilibrio

Nel § 27.2, introduttivo alla Termodinamica dei processi irreversibili, abbiamo considerato due esempi. Nell'Esempio 1 una sbarra metallica, inizialmente a contatto con due serbatoi a temperature diverse, viene isolata e raggiunge l'equilibrio termodinamico attraverso un processo irreversibile limitato nel tempo. Nell'Esempio 2 la stessa sbarra viene mantenuta indefinitamente a contatto con i due serbatoi, cosicché il processo irreversibile di conduzione del calore si mantiene indefinitamente nel tempo; la sbarra si trova in questo caso in uno stato stazionario di non equilibrio.

Nel § 28.3 si è introdotta la produzione locale di entropia nei sistemi che si trovano in uno stato stazionario di non equilibrio.

In questo Capitolo 31 studieremo più in dettaglio le proprietà termodinamiche degli stati stazionari di non equilibrio. Nel § 31.1 richiameremo la definizione e le principali proprietà di uno stato stazionario di non equilibrio. Nel § 31.2 mostreremo con due esempi che gli stati stazionari di non equilibrio sono caratterizzati dalla minima produzione di entropia compatibile con i vincoli imposti al sistema. Nel § 31.3 studieremo le proprietà del flusso di entropia tra un sistema in uno stato stazionario di non equilibrio e il suo ambiente. Infine, nel § 31.4 mostreremo che lo stato stazionario di non equilibrio è uno stato stabile di minima produzione di entropia.

Per la Termodinamica dei processi irreversibili, gli stati stazionari di non equilibrio svolgono un ruolo analogo a quello che gli stati di equilibrio svolgono per la Termodinamica dell'equilibrio.

31.1 Definizione e proprietà

31.1.1 Definizione di stato stazionario; equazione di continuità

Come abbiamo già visto al § 28.3, un sistema è in uno stato stazionario se le sue grandezze di stato non dipendono dal tempo; ad esempio

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \rho_e}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial s_v}{\partial t} = 0. \quad (31.1)$$

Gli stati stazionari sono caratterizzati dalle equazioni di continuità, che assumono forma diversa per le grandezze conservative e per le grandezze non conservative.

1. Per le grandezze conservative (ad esempio l'energia) l'equazione di continuità richiede che la divergenza del flusso sia nulla negli stati stazionari

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u = 0 \quad (\text{stato stazionario}) \quad (31.2)$$

2. Per le grandezze non conservative l'equazione di continuità contiene anche un termine di creazione o distruzione. Nel caso importante dell'entropia ci può essere solo creazione. In uno stato stazionario la divergenza del flusso di entropia è uguale alla produzione locale:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s = \sigma \quad (\text{stato stazionario}) \quad (31.3)$$

31.1.2 Proprietà degli stati stazionari di non-equilibrio

Per chiarire il significato degli stati stazionari di non-equilibrio, è utile considerare un sistema che si trovi inizialmente in uno stato qualsiasi di non-equilibrio termodinamico e studiare la sua evoluzione temporale, distinguendo due casi, che generalizzano i due esempi del § 27.2.

1. Sistema privo di vincoli esterni

Un sistema privo di vincoli esterni (sistema isolato) evolve nel tempo verso uno stato stazionario di *equilibrio termodinamico* (Postulato fondamentale della Termodinamica dell'equilibrio, Cap. 5). È il caso della sbarra metallica nell'Esempio 1 e Fig. 27.1 del § 27.2, che si trova inizialmente a contatto con due serbatoi a temperatura diversa e viene poi isolata e lasciata evolvere verso l'equilibrio.

2. Sistema con vincoli esterni

Un sistema soggetto ad opportuni vincoli esterni evolve nel tempo verso uno stato stazionario di *non equilibrio termodinamico*, che rimane poi inalterato nel tempo finché permangono i vincoli.

Un esempio può essere dato da una sbarra metallica che, trovandosi alla temperatura T_s , viene posta e mantenuta a contatto con due serbatoi a temperature differenti (Fig. 27.1): la sbarra modifica progressivamente il suo stato termico di non-equilibrio, fino a raggiungere lo stato stazionario dell'Esempio 2 del § 27.2.

In un sistema vincolato l'equazione di continuità (31.2) per le grandezze conservative ha soluzioni diverse per i flussi coniugati alle forze termodinamiche fisse (che rappresentano i vincoli) e per i flussi coniugati alle forze termodinamiche libere:

- a) Per i flussi $\vec{J}_i$ coniugati alle forze fisse $\vec{\mathcal{F}}_i$,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{J}_i = \text{costante} \neq 0. \quad (31.4)$$

- b) Per i flussi $\vec{J}_k$ coniugati alle $\vec{\mathcal{F}}_k$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{J}_k = 0. \quad (31.5)$$

Possiamo pertanto concludere:

1. Uno stato stazionario di non equilibrio può instaurarsi solo se sono presenti forze termodinamiche fisse $\mathcal{F}_i$, per cui $\vec{J}_i \neq 0$.
Pertanto in un sistema isolato non può instaurarsi uno stato stazionario di non equilibrio.
2. In uno stato stazionario di non equilibrio, i flussi coniugati a forze libere $\mathcal{F}_k$ si annullano, $J_k = 0$.
3. Uno stato stazionario di non equilibrio comporta produzione di entropia $\sigma = \sum_i \mathcal{F}_i J_i$, dove $\mathcal{F}_i$ sono forze fisse. Per mantenere uno stato stazionario di non equilibrio è necessario un degrado dell'energia.

Esempio 1: Per i fenomeni termoelettrici studiati al § 30.1 le forze termodinamiche (unidimensionali) sono $\nabla(1/T)$ e $\nabla(-\mu/t)$, con $\mu = -e\phi$. I flussi corrispondenti sono J_u e J_n . Se il gradiente di temperatura viene mantenuto fisso e si lascia libero il gradiente di potenziale elettrico, lo stato stazionario è caratterizzato da $J_n = 0$. L'accoppiamento dei due processi irreversibili dà origine ad un valore finito della forza elettromotrice termoelettrica $\nabla\phi$, cioè della forza libera. Il rapporto $\Delta\phi/\Delta T$ è la forza elettromotrice termoelettrica dell'effetto Seebeck.

Esempio 2: Negli effetti elettrocinetici in sistemi discreti le forze sono le differenze di pressione Δp e di potenziale elettrico $\Delta\phi$ e i corrispondenti flussi sono i flussi di materia e di corrente elettrica. Se si fissa $\Delta\phi$ e si lascia libera Δp si instaura uno stato stazionario caratterizzato da flusso nullo di materia e si crea una pressione elettro-osmotica $\Delta p/\Delta\phi$.

Esempio 3: Negli effetti termomeccanici in sistemi discreti le forze sono le differenze di pressione Δp e temperatura ΔT e i corrispondenti flussi sono i flussi di materia e di calore. Se si fissa ΔT e si lascia libera Δp si instaura uno stato stazionario caratterizzato da flusso nullo di materia e si crea una pressione termo-molecolare $\Delta p/\Delta T$.

31.2 Minima produzione di entropia

Abbiamo visto nel Cap. 28 che i processi irreversibili sono caratterizzati da una produzione positiva di entropia.

Negli stati stazionari di non-equilibrio, la produzione di entropia assume il valore minimo compatibile con le condizioni ausiliarie, da specificarsi caso per caso.

A titolo di esempio, considereremo qui due casi significativi, un accoppiamento tra forze e flussi non coniugati e una reazione chimica stazionaria.

31.2.1 Esempio 1: processi irreversibili accoppiati

Come abbiamo visto sopra, in uno stato stazionario di non equilibrio i flussi $\vec{J}_k$ delle forze libere $\vec{\mathcal{F}}_k$ si annullano. A causa dell'accoppiamento dei processi irreversibili, le forze libere $\vec{\mathcal{F}}_k$ invece non necessariamente si annullano, .

Se i processi corrispondenti alle forze libere si accoppiano con i processi corrispondenti alle forze fisse, in un processo stazionario le forze libere si assestano in modo da rendere minima la produzione σ di entropia, compatibilmente con i valori dei vincoli (forze fisse).

Per vederlo, consideriamo il caso più semplice possibile, un sistema con due forze e due flussi

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_1 \text{ fissa} &\rightarrow J_1 = \text{costante} \neq 0 \\ \mathcal{F}_2 \text{ libera} &\rightarrow J_2 = 0 \end{aligned} \quad (31.6)$$

e consideriamo leggi fenomenologiche lineari con coefficienti cinetici indipendenti dalle forze:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} \mathcal{F}_1 + L_{12} \mathcal{F}_2 \\ J_2 &= L_{21} \mathcal{F}_1 + L_{22} \mathcal{F}_2 \end{aligned} \quad (31.7)$$

La produzione totale di entropia

$$\sigma = J_1 \mathcal{F}_1 + J_2 \mathcal{F}_2 \quad (31.8)$$

diviene, facendo uso delle (31.7) e della relazione di Onsager $L_{12} = L_{21}$,

$$\sigma = L_{11} \mathcal{F}_1^2 + 2 L_{12} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2 + L_{22} \mathcal{F}_2^2. \quad (31.9)$$

Calcoliamo ora la derivata della produzione di entropia σ rispetto alla forza libera $\mathcal{F}_2$:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathcal{F}_2} = 2 L_{12} \mathcal{F}_1 + 2 L_{22} \mathcal{F}_2 = 2 J_2. \quad (31.10)$$

Nello stato stazionario il flusso coniugato alla forza libera si annulla, $J_2 = 0$ e quindi

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathcal{F}_2} = 0 \quad (\text{stato stazionario}) \quad (31.11)$$

Poiché σ è una forma quadratica definita non negativa, la (31.11) implica che nello stato stazionario si ha un minimo della produzione di entropia.

La (31.10) si può generalizzare al caso di un numero qualsiasi di forze fisse e libere:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathcal{F}_k} = 2 J_k = 0 \quad (\text{stato stazionario}) \quad (31.12)$$

dove $\mathcal{F}_k$ è una qualsiasi forza libera.

Osservazione importante

È utile approfondire il confronto, accennato all'inizio del Capitolo, tra sistemi in equilibrio termodinamico e sistemi in uno stato stazionario di non equilibrio.

1. In un sistema isolato, la rimozione dei vincoli interni induce un processo irreversibile verso uno stato finale di equilibrio termodinamico, caratterizzato dal valore estremo (massimo) dell'entropia S rispetto alle possibili fluttuazioni interne al sistema (Postulato fondamentale della Termodinamica macroscopica dell'equilibrio, Cap. 5).
2. Un sistema non isolato, soggetto sia a forze libere che a forze fisse e preparato inizialmente in uno stato qualsiasi di non equilibrio, evolve nel tempo verso uno stato stazionario di non equilibrio caratterizzato dal valore estremo (minimo) della produzione di entropia σ rispetto alle forze libere.

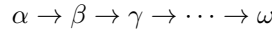
Anche per i sistemi fuori equilibrio è quindi possibile introdurre una forma di criterio di evoluzione.

31.2.2 Esempio 2: reazione chimica stazionaria

Un esempio particolarmente importante e interessante è rappresentato dalle reazioni chimiche stazionarie. In una reazione chimica i reagenti si trasformano progressivamente in prodotti; affinché la reazione rimanga in uno stato stazionario è necessario che le quantità di reagenti e prodotti rimangano costanti nel tempo grazie allo scambio continuo di materia con l'ambiente esterno. Il sistema in cui avviene la reazione deve quindi essere aperto.

Consideriamo un sistema aperto e fissiamo le seguenti proprietà:

1. Il sistema scambia con l'esterno i componenti α (entrante) e ω (uscente).
2. All'interno del sistema avviene una sequenza di reazioni consecutive



3. Sia v_i la velocità dell' i -ma reazione.

Conservazione della massa

La conservazione della massa impone i seguenti vincoli alle variazioni delle quantità dei singoli componenti:

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = \frac{d_en_\alpha}{dt} - v_1; \quad \frac{dn_\beta}{dt} = v_1 - v_2; \quad \frac{dn_\gamma}{dt} = v_2 - v_3; \cdots; \quad \frac{dn_\omega}{dt} = v_f + \frac{d_en_\omega}{dt}. \quad (31.13)$$

Produzione di entropia

La produzione (positiva) di entropia è data da

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_\alpha \frac{d_en_\alpha}{dt} + \sum_\rho A_\rho v_\rho - A_\omega \frac{d_en_\omega}{dt}, \quad (31.14)$$

dove l'indice ρ nella sommatoria individua le affinità A e le velocità v delle diverse reazioni chimiche e si sono introdotte le due ulteriori affinità relative allo scambio di materia con l'ambiente

$$A_\alpha = \mu_\alpha^{\text{amb}} - \mu_\alpha^{\text{sist}}, \quad A_\omega = \mu_\omega^{\text{amb}} - \mu_\omega^{\text{sist}}. \quad (31.15)$$

Stato stazionario

Lo stato stazionario è caratterizzato dall'indipendenza dal tempo delle variabili di stato :

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \quad \text{per tutti i componenti} \quad (31.16)$$

Di conseguenza, inserendo le (31.16) nella (31.13), si ottiene che nello stato stazionario

$$\frac{d_en_\alpha}{dt} = v_1 = v_2 = v_3 = \cdots = -\frac{d_en_\omega}{dt} = v : \quad (31.17)$$

le velocità dei fenomeni di trasporto e delle reazioni chimiche hanno un medesimo valore v . Nello stato stazionario l'espressione (31.14) della produzione di entropia può perciò venire semplificata

$$T \frac{d_i S}{dt} = \left[A_\alpha + \sum_\rho A_\rho + A_\omega \right] v = A v > 0, \quad (31.18)$$

dove

$$A = A_\alpha + \sum_\rho A_\rho + A_\omega \quad (31.19)$$

è l'affinità globale, funzione delle concentrazioni di α e ω fuori dal sistema. L'affinità globale è un parametro controllabile dallo sperimentatore.

Una volta fissata l'affinità globale A (forza termodinamica), il sistema evolve spontaneamente verso lo stato stazionario.

Relazioni fenomenologiche lineari

Se ora imponiamo che le relazioni fenomenologiche tra flussi e forze, cioè tra velocità v e affinità A , siano lineari

$$v_i = \sum_j L_{ij} \frac{A_j}{T}, \quad (31.20)$$

la produzione di entropia (31.14) assume la forma

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_i v_i \frac{A_i}{T} = \sum_{ij} L_{ij} \frac{A_i}{T} \frac{A_j}{T} > 0. \quad (31.21)$$

Nota: La linearità delle relazioni fenomenologiche è generalmente una buona approssimazione per forze e flussi vettoriali; rappresenta invece un'ipotesi piuttosto restrittiva per la gran parte delle reazioni chimiche reali.

Minima produzione di entropia

Vogliamo ora dimostrare che la minima produzione di entropia corrisponde allo stato stazionario. Allo scopo, assumiamo ancora che le relazioni tra velocità e affinità siano lineari, (31.20), e imponiamo che la produzione di entropia (31.14) sia minima rispetto ai possibili valori delle singole affinità A_i/T . Si tratta di un problema di minimo vincolato, che può essere risolto con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, introducendo la grandezza ausiliaria

$$\Phi = \sum_{ij} L_{ij} \frac{A_i}{T} \frac{A_j}{T} - \lambda \sum_i \frac{A_i}{T}, \quad (31.22)$$

dove λ è il moltiplicatore di Lagrange.

Annuliamo ora le derivate di Φ rispetto a ognuna delle affinità A_i :

$$\frac{d\Phi}{d(A_i/T)} = \sum_j L_{ij} \frac{A_j}{T} - \lambda = v_j - \lambda = 0. \quad (31.23)$$

Lo stato di minima produzione di entropia corrisponde quindi allo stato stazionario, in quanto tutte le velocità sono uguali, $v_i = \lambda$.

31.3 Flusso di entropia

Consideriamo un sistema in uno stato stazionario di non equilibrio.

Poiché lo stato è stazionario, l'entropia totale dell'intero sistema non può variare:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0. \quad (31.24)$$

La produzione locale di entropia è sempre positiva, $\sigma > 0$, pertanto anche la produzione totale di entropia è positiva, $d_i S/dt > 0$. La (31.24) può essere soddisfatta solo se $d_e S/dt < 0$, se cioè il flusso totale di entropia è negativo (l'entropia uscente dal sistema è maggiore dell'entropia entrante).

Di conseguenza, un sistema isolato non può sostenere uno stato stazionario di non equilibrio.

Esempio 1: Consideriamo una sbarra metallica i cui estremi sono collegati a due serbatoi alle temperature T_2 e T_1 , con $T_2 > T_1$ (§ 27.1). Il calore prelevato dal serbatoio caldo fluisce attraverso la sbarra e viene ceduto al serbatoio freddo. Nello stato stazionario, il flusso negativo di entropia della sbarra $d_e S/dt < 0$ compensa la produzione $d_i S/dt > 0$. Naturalmente la variazione totale di entropia del sistema isolato sbarra + serbatoi è positiva. Il processo irreversibile di conduzione del calore comporta un degrado dell'energia, trasferita dal serbatoio più caldo al serbatoio più freddo.

Esempio 2: Consideriamo un sistema aperto omogeneo, privo di reazioni chimiche, in uno stato stazionario di non equilibrio caratterizzato dallo scambio di calore e materia con l'ambiente. Utilizzando l'espressione (28.23) del § 28.1 per il differenziale dell'entropia, il flusso di entropia, necessariamente negativo, si può esprimere

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\Phi}{dt} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \frac{dn_k}{dt} < 0, \quad (31.25)$$

dove

$$d\Phi = T \sum n_k ds_k + \sum h_k dn_k = dQ + \sum h_k dn_k$$

rappresenta la somma delle energie scambiate per contatto termico (conduzione) dQ e per convezione $\sum h_k dn_k$. Isolando il flusso di calore J_q , e ricordando che $\mu = g = h - Ts$, il flusso di entropia (31.25) si può riscrivere

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} J_q - \sum_k \frac{\mu_k - h_k}{T} \frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{T} J_q + \sum_k s_k \frac{dn_k}{dt} < 0, \quad (31.26)$$

In particolare, se il flusso di calore J_q è nullo, la (31.26) mostra che nello stato stazionario la densità di entropia s della materia uscente dal sistema deve essere maggiore della densità di entropia entrante; si dice talora che il processo irreversibile “degrada” la materia, in quando ne aumenta l'entropia per unità di volume.

31.4 Stabilità dello stato stazionario di non-equilibrio

Nella Termodinamica dell'equilibrio abbiamo osservato come l'equilibrio termodinamico sia necessariamente stabile e ci siamo preoccupati di verificare le condizioni di stabilità degli stati di equilibrio (§ 9.6). Vogliamo ora analogamente studiare la stabilità degli stati stazionari di non equilibrio nei sistemi lineari.

Allo scopo, iniziamo con il considerare la dipendenza dal tempo della produzione di entropia σ , limitandoci per semplicità ad un sistema con due sole forze e due soli flussi. Differenziando l'espressione generale (31.8) si ottiene

$$\frac{d\sigma}{dt} = \left[J_1 \frac{d\mathcal{F}_1}{dt} + J_2 \frac{d\mathcal{F}_2}{dt} \right] + \left[\mathcal{F}_1 \frac{dJ_1}{dt} + \mathcal{F}_2 \frac{dJ_2}{dt} \right], \quad (31.27)$$

dove si sono distinti i contributi dovuti alla variazione delle forze e i contributi dovuti alla variazione dei flussi.

Differenziando la (31.9), valida per le relazioni fenomenologiche lineari e sostituendo le (31.7), si ottiene

$$\frac{d\sigma}{dt} = 2 \left[J_1 \frac{d\mathcal{F}_1}{dt} + J_2 \frac{d\mathcal{F}_2}{dt} \right]. \quad (31.28)$$

Il confronto della (31.28) con la (31.27) mostra che, per i sistemi lineari, i contributi alla variazione temporale di σ dovuti alle variazioni dei flussi sono uguali ai contributi dovuti alla variazione delle forze.

È conveniente ora esprimere le variazioni temporali delle forze $\mathcal{F}_i$ in termini di variazioni temporali delle variabili estensive X_i , riferite ad un sottosistema sufficientemente piccolo da poter essere considerato comunque in equilibrio locale; le derivate temporali delle grandezze estensive a loro volta corrispondono ai flussi J_i ; pertanto

$$\frac{d\mathcal{F}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial X_1} \frac{dX_1}{dt} + \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial X_2} \frac{dX_2}{dt} = \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial X_1} J_1 + \frac{\partial \mathcal{F}_i}{\partial X_2} J_2. \quad (31.29)$$

Teniamo anche presente che le forze termodinamiche tendono a riportare il sistema verso l'equilibrio. Dalla teoria delle fluttuazioni si ottiene che

$$\mathcal{F}_i = \frac{\partial \Delta_i S}{\partial X_i}. \quad (31.30)$$

Inserendo le (31.29) e (31.30) nella (31.28) si ottiene infine

$$\frac{1}{2} \frac{d\sigma}{dt} = J_1^2 \frac{\partial^2 \Delta_i S}{\partial X_1^2} + 2 J_1 J_2 \frac{\partial^2 \Delta_i S}{\partial X_1 \partial X_2} + J_2^2 \frac{\partial^2 \Delta_i S}{\partial X_2^2}. \quad (31.31)$$

L'espressione a secondo membro della (31.31) è una forma quadratica definita negativa (teoria delle fluttuazioni).

Pertanto

$$\frac{d\sigma}{dt} \leq 0. \quad (31.32)$$

La variazione nel tempo della produzione di entropia non può essere positiva. Lo stato stazionario è uno stato stabile di minima produzione di entropia (per i sistemi lineari).

La riduzione della produzione di entropia rappresenta quindi il *criterio di evoluzione* dei sistemi lineari fuori equilibrio. Lo stato finale è uno stato stazionario di non equilibrio, con produzione minima di entropia.

Parte VII

Complementi e applicazioni

Capitolo 32

Modello cinetico dei gas ideali

I gas ideali (gas ideale mono-atomico e gas ideali bi- e pluri-atomici) rappresentano sistemi termodinamici particolarmente interessanti. Tutti i gas reali, al diminuire della densità, approssimano il medesimo comportamento ideale, che risponde alla semplice equazione di stato $pV = nRT$. Abbiamo anche visto (§ 2.4) che il gas ideale svolge un ruolo fondamentale nella termometria.

In questo capitolo, dopo aver riassunto le principali proprietà termodinamiche dei gas ideali (§ 32.1), ci occuperemo del modello cinetico, introdotto da J.K. Maxwell a metà del XIX secolo, che interpreta le proprietà termodinamiche in termini di struttura a livello atomico. Considereremo separatamente il gas ideale mono-atomico (§ 32.2) ed i gas pluri-atomici (§ 32.3). Le distribuzioni dell'energia cinetica e della velocità delle molecole del gas verranno considerate nel § 32.4. Il capitolo si conclude con un breve cenno ai limiti del modello cinetico (§ 32.5).

Nel seguente Capitolo 33 ci occuperemo del più completo trattamento statistico.

32.1 Proprietà termodinamiche dei gas ideali

Nei gas, come in tutte le sostanze semplici, le tre coordinate termodinamiche pressione p , volume V e temperatura T sono legate da un'equazione di stato, detta equazione di stato termica (§ 2.5). Tutti i gas reali, al diminuire della pressione e al crescere della temperatura, approssimano il comportamento detto di “gas ideale” e le loro coordinate termodinamiche sono legate dalla medesima equazione di stato termica, detta equazione di stato del gas ideale:

$$pV = nRT = NkT, \quad (32.1)$$

dove T è la temperatura termodinamica assoluta introdotta al Cap. 4. Nella prima uguaglianza n è il numero di moli, $R \simeq 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ è la costante universale dei gas. Nella seconda uguaglianza, N è il numero di molecole, $k \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \simeq 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ è la costante di Boltzmann (§ 13.3, § 15.3).

Nota: Quando l'approssimazione di gas ideale non è sufficiente, lo stato dei gas reali deve essere descritto da equazioni di stato più complesse, come ad esempio l'equazione di Van der Waals (24.29) introdotta nel § 24.5.

32.1.1 Calori specifici ed energia interna dei gas ideali

Mentre tutti i gas, al limite di bassa pressione e/o alta temperatura, sono approssimati dalla stessa equazione di stato (32.1), altre proprietà possono essere diverse per diversi tipi di gas, a seconda del numero di atomi che costituiscono le molecole. Si devono quindi distinguere il gas ideale mono-atomico, il gas ideale bi-atomico e così via.

Calori specifici

Grandezze particolarmente importanti sono i calori specifici (§ 9.1). Per trasformazioni a volume costante (*isocore*) e a pressione costante (*isobare*) i calori specifici molari dei gas ideali, rispettivamente c_v e c_p , sono largamente indipendenti dalla temperatura e dalla specie atomica, ma dipendono dal numero di atomi per molecola. In particolare:

	c_v	c_p
Gas mono-atomici (gas nobili, vapori metallici ...)	$(3/2) R$	$(5/2) R$
Gas bi-atomici (O_2 , H_2 , N_2 , ...)	$(5/2) R$	$(7/2) R$

Energia interna

Si verifica sperimentalmente (ad esempio studiando l'espansione libera) che per i gas ideali l'energia interna dipende solo dalla temperatura: $U = U(T)$. Le trasformazioni a temperatura costante (*isoterme*) dei gas ideali sono perciò *isoenergetiche*.

Consideriamo una trasformazione isocora. Poiché il volume non varia, è nullo anche il lavoro fatto dal sistema; pertanto, per il Primo Principio,

$$dU = dQ = n c_v dT; \quad \Delta U = Q = n c_v \Delta T.$$

Poiché sia la temperatura T che l'energia interna U sono funzioni di stato, per qualsiasi trasformazione (anche non isocora) di un gas ideale

$$dU = n c_v dT; \quad \Delta U = n c_v \Delta T.$$

La variazione di energia interna è cioè sempre legata alla variazione di temperatura tramite il calore specifico a volume costante c_v .

Si noti che la forma della funzione $U(T)$ non può essere dedotta da considerazioni puramente termodinamiche.

32.1.2 Trasformazioni termodinamiche dei gas ideali

Studiamo più in dettaglio gli aspetti energetici di alcune trasformazioni dei gas ideali da uno stato iniziale i ad uno stato finale f .

Isocore reversibili ($V=\text{cost.}$)

Il lavoro fatto sul sistema è

$$W = - \int_i^f p dV = 0.$$

Per il Primo Principio il calore assorbito dal sistema è pertanto

$$Q = \Delta U = n c_v (T_f - T_i) = \frac{c_v}{R} V (p_f - p_i).$$

Isobare reversibili ($p=\text{cost.}$)

Il lavoro fatto sul sistema è

$$W = - \int_i^f p dV = p (V_f - V_i) = nR (T_f - T_i).$$

Il calore assorbito dal sistema è

$$Q = n c_p (T_f - T_i).$$

La variazione di energia interna è

$$\Delta U = n c_v (T_f - T_i).$$

Poiché $\Delta U = Q + W$, dalle eq. precedenti si vede che per i gas ideali vale la relazione tra calori specifici

$$c_p = c_v + R.$$

Isoterme reversibili ($T=\text{cost.}$)

Il grafico di un'isoterma reversibile di un gas ideale nel piano pV è un'iperbole equilatera $pV = nRT = \text{cost.}$

Il lavoro fatto sul sistema è

$$W = - \int_i^f p dV = -nRT \int_i^f \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT \ln \frac{p_i}{p_f}.$$

L'energia interna è costante, perché $\Delta U = n c_v \Delta T = 0$.

Pertanto il calore assorbito è $Q = -W$.

Adiabatiche reversibili ($Q=0$)

La variazione di energia interna è

$$\Delta U = n c_v (T_f - T_i).$$

Per il Primo Principio, poiché $Q = 0$, il lavoro fatto sul sistema è

$$W = \Delta U = n c_v (T_f - T_i).$$

Dall'espressione del Primo Principio

$$dU - dW = 0 \quad \Rightarrow \quad n c_v dT + p dV = 0$$

utilizzando l'equazione di stato $pV = nR\theta$ si può ottenere l'equazione dell'adiabatica reversibile nel piano pV :

$$p V^\gamma = \text{cost.} \quad \text{dove} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}.$$

Per i gas monoatomici $\gamma = 1.67$.

Per i gas biatomici $\gamma = 1.4$.

Utilizzando ancora l'equazione di stato si può vedere che per le trasformazioni adiabatiche reversibili

$$\theta V^{\gamma-1} = \text{cost.}; \quad \theta p^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{cost.}$$

32.2 Il modello cinetico del gas ideale mono-atomico

Il modello cinetico, sviluppato da J.K. Maxwell, consentì di interpretare la pressione e la temperatura in termini del comportamento microscopico, cioè a livello atomico, del gas.

Consideriamo per ora il modello relativo al gas ideale mono-atomico. Per semplicità di trattazione supponiamo che il gas sia contenuto in un recipiente cubico di lato ℓ e volume $V = \ell^3$ (si può dimostrare che questa condizione non è restrittiva e le conclusioni del modello valgono per qualsiasi forma del recipiente).

Siano inoltre gli spigoli del cubo paralleli agli assi di un riferimento $Oxyz$.

Le ipotesi di partenza del modello sono

- a) gli atomi sono privi di dimensioni, pertanto non si urtano
- b) gli atomi si muovono con moto incessante e caotico
- c) non esistono forze di interazione tra gli atomi
- d) gli urti degli atomi con le pareti del recipiente sono elastici

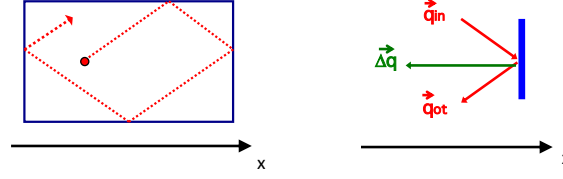


Figura 32.1: A sinistra: traiettoria di un atomo. A destra: variazione della quantità di moto di un atomo a seguito dell'urto elastico con una parete del recipiente.

Pressione

La quantità di moto di un atomo e la sua proiezione lungo l'asse x sono rispettivamente

$$\vec{q} = m \vec{v}; \quad q_x = m v_x. \quad (32.2)$$

A seguito dell'urto elastico con una parete del recipiente perpendicolare all'asse x la componente x della quantità di moto di un atomo cambia di segno, $\Delta q_x = -2m v_x$ (Fig. 32.1), sicché la parete subisce un impulso di componente x

$$J_x = -\Delta q_x = 2m v_x. \quad (32.3)$$

La pressione che il gas esercita sulla parete è il rapporto tra la componente della forza F_x e la superficie A della parete, $p = F_x/A$.

Il modello spiega la pressione come dovuta agli urti degli atomi sulla parete. Indichiamo con $J_{x,\Delta t}$ l'impulso totale esercitato dagli urti nell'intervallo di tempo Δt .

Supponiamo per il momento che tutti gli atomi abbiano la stessa velocità v_x . Possiamo scrivere

$$p = \frac{F}{A} = \frac{J_{x,\Delta t}}{\Delta t A} = \frac{N_{\text{urti}}}{J_x} \Delta t A. \quad (32.4)$$

Il numero di urti nell'intervallo di tempo Δt può essere espresso in funzione della velocità v_x

$$N_{\text{urti}} = \frac{v_x \Delta t A}{V} \frac{N}{2}, \quad (32.5)$$

dove il primo fattore rappresenta la frazione di volume adiacente la parete e di spessore $v_x \Delta t$, il secondo fattore $N/2$ rappresenta il numero di atomi con velocità $v_x > 0$.

Sostituendo N_{urti} e semplificando si ha quindi

$$p = \frac{F}{A} = \frac{N}{V} m v_x^2. \quad (32.6)$$

In realtà gli atomi non hanno tutti la stessa velocità. Dovremo quindi sostituire v_x^2 con il valor medio $\langle v_x^2 \rangle$. Tenendo conto che le tre direzioni x, y, z sono equivalenti, possiamo considerare il valor medio $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3v_x^2$, sicché infine

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_k \rangle \quad (32.7)$$

dove $\langle E_k \rangle = m \langle v^2 \rangle / 2$ è l'energia cinetica media degli atomi.

Temperatura ed energia cinetica media

Confrontiamo ora l'equazione di stato termica del gas ideale con l'espressione della pressione data dal modello cinetico:

$$pV = nRT = NkT \quad \Leftrightarrow \quad pV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle \quad (32.8)$$

Esiste quindi una relazione di diretta proporzionalità tra energia cinetica media e temperatura:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k T, \quad (32.9)$$

dove N è il numero di atomi e $k = k_B$ è la costante di Boltzmann.

Se si tiene conto che le tre direzioni xyz sono equivalenti, per ognuna delle tre direzioni vale

$$\langle E_{k,x} \rangle = \frac{1}{3} \langle E_k \rangle = \frac{1}{2} k T. \quad (32.10)$$

L'equazione corrisponde al principio di equipartizione dell'energia: l'energia media del sistema si distribuisce equamente tra tutti i gradi di libertà. In questo caso i gradi di libertà, ovvero i termini quadratici che contribuiscono all'energia totale, sono tre, corrispondenti alle tre direzioni indipendenti del moto.

32.3 Gas ideali non mono-atomici

Nel caso del gas ideale mono-atomico considerato sopra abbiamo trovato una relazione di proporzionalità tra temperatura ed energia cinetica media. Si potrebbe quindi pensare che temperatura ed energia siano due grandezze equivalenti. In realtà questa equivalenza è valida solo per il gas ideale mono-atomico, nel quale l'energia cinetica è puramente traslazionale.

Nel caso dei gas non mono-atomici, l'energia può essere immagazzinata anche dai gradi di libertà rotazionali e vibrazionali delle molecole, e questo spiega la differenza dei calori specifici.

Il meccanismo che collega la pressione agli urti sulle pareti del recipiente resta valido anche per i gas non mono-atomici. Le velocità in gioco negli urti corrispondono però solo all'energia cinetica di traslazione, non all'energia totale immagazzinata nelle molecole.

Nei gas non mono-atomici la temperatura è quindi proporzionale alla sola energia cinetica di traslazione delle molecole. Vale comunque anche per i gas non-monoatomici il principio di equipartizione dell'energia; ad ogni grado di libertà rotazionale o vibrazionale corrisponde un'energia media pari a $kT/2$.

32.4 Distribuzioni delle velocità e delle energie

Le molecole di un gas in equilibrio ad una data temperatura e pressione non hanno tutte la stessa velocità. Un risultato fondamentale della teoria cinetica dei gas ideali è la derivazione delle distribuzioni delle velocità e delle energie cinetiche del centro di massa (qui già ricavate al § 16.4 in base ad una più generale trattazione statistica).

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle energie traslazionali del centro di massa è data dalla densità di probabilità (16.40)

$$f_{E_k}(E_k) = \frac{2\pi}{(\pi k T)^{3/2}} \sqrt{E_k} e^{-E_k/kT}. \quad (32.11)$$

La distribuzione delle energie del moto di traslazione del centro di massa delle molecole non dipende dal tipo di gas (Fig. 32.2 al centro).

È importante rilevare due caratteristiche della distribuzione:

- a) al crescere della temperatura cresce il valor medio $\langle E_k \rangle$ della distribuzione,
- b) al crescere della temperatura la distribuzione diviene più larga

Alternativamente alla distribuzione delle energie $f_\epsilon(\epsilon)$, può essere utile considerare la distribuzione delle velocità (16.41).

$$f_v(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}. \quad (32.12)$$

La distribuzione delle velocità dipende dalla massa, e quindi dal tipo di gas (Fig. 32.2, a destra).

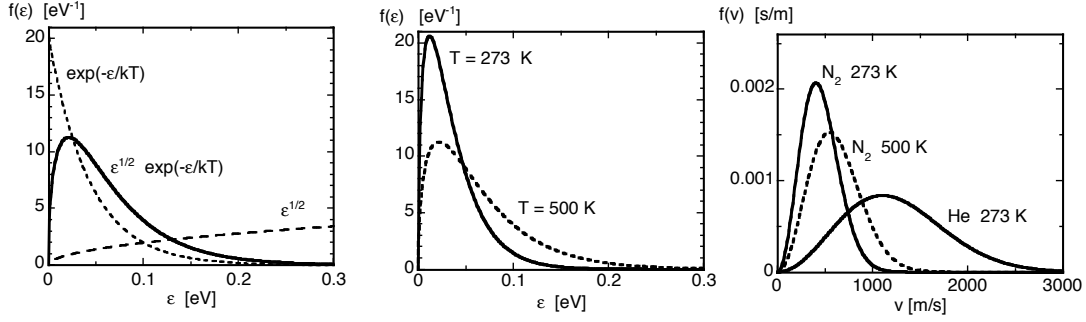


Figura 32.2: Gas ideali (ripete la Fig. 16.3). A sinistra: confronto tra i contributi della densità degli stati $\propto \sqrt{\epsilon}$ e del fattore esponenziale $\exp(-\beta\epsilon)$ e loro prodotto. Al centro: distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle energie per un gas ideale due diverse temperature. A destra: distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità per gas diversi a diverse temperature.

32.5 Limiti del modello e della trattazione classica

Il modello cinetico si basa su alcune approssimazioni, elencate all'inizio del § 32.2, e sulla meccanica classica.

Per interpretare il comportamento dei gas reali è necessario tenere in conto le dimensioni finite degli atomi e le forze di interazioni tra atomi o tra molecole. La teoria di Van der Waals, introdotta al § 24.5, risponde a questo scopo e dà origine ad un'equazione di stato termica più complessa di quella del gas ideale. In particolare, a causa della presenza delle forze di interazione tra atomi e/o molecole, la pressione p del gas è superiore alla pressione esercitata sulle pareti del recipiente.

La proporzionalità tra temperatura T ed energia cinetica media del moto traslazionale è basata sull'equazione di stato del gas ideale. Tale proporzionalità sta alla base dell'idea di temperatura come misura del moto di agitazione termica. Il significato di temperatura è in realtà più complesso ed è meglio chiarito dalla teoria statistica considerata nella Parte III e, ad esempio, dalla statistica dei sistemi magnetici della Parte IV.

Va infine rilevata la difficoltà del modello cinetico nella trattazione dei gas ideali non monoatomici, in cui l'energia può venire immagazzinata nei gradi di libertà rotazionali e vibrazionali, per i quali è necessaria una trattazione di natura quantistica. Tali aspetti quantistici possono venire tenuti in conto nella trattazione statistica, che verrà affrontata nel Cap. 33.

Capitolo 33

Statistica dei gas ideali

In questo Capitolo approfondiremo la trattazione statistica dei gas ideali, già accennata in vari punti della Parte III.

Ci occuperemo prima della statistica del gas ideale monoatomico, in cui l'energia degli atomi è puramente cinetica (§ 33.1), fornendo l'interpretazione statistica delle grandezze termodinamiche al § 33.2.

Considereremo poi al § 33.3 il gas biatomico, nel quale sono presenti anche i contributi vibrazionale e rotazionale all'energia, per i quali la trattazione statistica consente di tenere in conto agevolmente gli aspetti quantistici.

33.1 Gas ideale mono-atomico: statistica

Le caratteristiche principali del gas ideale, rilevanti per la trattazione statistica, sono:

- Gli atomi del gas sono particelle indistinguibili; l'approssimazione di gas ideale si riferisce tuttavia ad un gas sufficientemente diluito da poter considerare il numero di occupazione dei singoli livelli di energia molto minore della degenerazione, $n_i/g_i \ll 1$, per cui si può utilizzare il limite classico (§ 16.3), corrispondente alla statistica di Maxwell-Boltzmann (§ 16.4).
- Gli atomi di un gas fortemente diluito sono solo debolmente interagenti: è quindi facile passare dalla funzione di partizione molecolare z alla funzione di partizione $\mathcal{Z}$ del sistema (§ 16.4); una debole interazione è comunque necessaria per garantire il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.
- L'energia in gioco è solo l'energia cinetica di traslazione degli atomi; alle temperature qui considerate i gradi di libertà interni all'atomo non possono venire eccitati.

33.1.1 Quantizzazione dell'energia cinetica

Anche se stiamo considerando particelle indistinguibili al limite classico, è utile comunque partire dalla quantizzazione del momento lineare $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ e dell'energia cinetica ϵ degli atomi del gas. Consideriamo per semplicità un contenitore cubico di lato L . Le componenti del momento lineare $\vec{p}$ sono quantizzate:

$$p_x = \hbar k_x = \frac{h}{2L} n_x, \quad p_y = \hbar k_y = \frac{h}{2L} n_y, \quad p_z = \hbar k_z = \frac{h}{2L} n_z, \quad (33.1)$$

dove n_x, n_y, n_z sono numeri interi non negativi. Di conseguenza anche l'energia cinetica ϵ è quantizzata:

$$\epsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} n_x^2 \quad \epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (33.2)$$

Esempio: Consideriamo un litro di elio: $L = 0.1$ m, $m = 6.68 \times 10^{-27}$ kg. Dalla teoria cinetica dei gas ideali abbiamo $\langle \epsilon_x \rangle = k_B T / 2$. Per $T = 300$ K, $\epsilon_x \simeq 2 \times 10^{-21}$ J $\simeq 1.25 \times 10^{-2}$ eV. In corrispondenza del valor medio $\langle \epsilon_x \rangle$, $n_x \simeq 1.5 \times 10^{18}$. Per gas più pesanti, a parità di temperatura T , il numero n_x cresce con $\sqrt{m}$.

I livelli di energia sono estremamente vicini. Per $\Delta n_x = 1$, la variazione $\Delta \epsilon_x \ll k_B T$ a qualsiasi temperatura di interesse pratico.

33.1.2 Degenerazione dei livelli

Le terne di valori interi (n_x, n_y, n_z) costituiscono un reticolo di punti nel primo ottante dello spazio tridimensionale cartesiano.

Ad ogni intervallo di energia $\epsilon_i \pm d\epsilon_i$ corrispondono i punti (n_x, n_y, n_z) inclusi nell'ottante di un guscio sferico di raggio $R_i \pm dR_i$. Poiché $R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, l'energia può essere espressa come

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} R_i^2. \quad (33.3)$$

Il numero g' di stati con energia $\epsilon \leq \epsilon'$ è dato dal numero di punti (n_x, n_y, n_z) contenuti entro la superficie sferica nell'ottante positivo:

$$g' = \frac{4\pi V (2m\epsilon')^{3/2}}{3h^3}. \quad (33.4)$$

Tipicamente, per un gas diluito, $n_i \ll g_i$.

Esempio: Consideriamo ancora un litro di gas elio ($L = 0.1$ m, $T = 300$ K); il numero di livelli con energia minore del valor medio $\langle \epsilon \rangle = 3\langle \epsilon_x \rangle = 6 \times 10^{-21}$ J, è $g' \simeq 10^{27}$, da confrontare con il numero totale di atomi $N \simeq 10^{22}$.

33.1.3 Densità degli stati

I livelli di energia ϵ_i sono molto vicini, per cui è conveniente approssimare la distribuzione dei valori discreti con una distribuzione continua di valori

$$\epsilon = \frac{h^2}{8mL^2} R^2. \quad (33.5)$$

Consideriamo un guscio sferico di raggio R e spessore dR , corrispondente a valori di energia compresi tra ϵ e $\epsilon + d\epsilon$, con

$$d\epsilon = \frac{h^2}{8mL^2} 2R dR. \quad (33.6)$$

Il volume del guscio sferico, limitato al primo ottante, è

$$v = \frac{1}{8} 4\pi R^2 dR. \quad (33.7)$$

Il numero di stati compresi dentro al guscio sferico è uguale al volume del guscio, ed è proporzionale allo spessore $d\epsilon$; lo esprimiamo come:

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{8} 4\pi R^2 dR, \quad (33.8)$$

dove la quantità $g(\epsilon)$ è detta *densità degli stati*.

Sostituendo $R^2 = 8mL^2\epsilon/h^2$, $dR = \sqrt{2m} L d\epsilon/h\sqrt{\epsilon}$ si ottiene

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} V \sqrt{\epsilon} d\epsilon. \quad (33.9)$$

La densità degli stati $g(\epsilon)$ cresce con la radice quadrata dell'energia ϵ . Si noti la differenza di comportamento con la densità degli stati di un sistema macroscopico, che cresce molto rapidamente con l'energia (§ 15.1).

33.1.4 Funzione di partizione molecolare

Poiché $n_i \ll g_i$, possiamo lavorare con la statistica di Maxwell-Boltzmann per particelle indistinguibili al limite classico (§ 16.4). I livelli di energia sono molto vicini, per cui la funzione di partizione molecolare introdotta nella (16.23) può essere espressa mediante un integrale

$$z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad \rightarrow \quad z = \int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon. \quad (33.10)$$

Sostituendo l'espressione di $g(\epsilon)$, si ottiene

$$z = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon. \quad (33.11)$$

Facendo ora la sostituzione $y^2 = \epsilon/kT$, per cui $\epsilon = kTy^2$, $d\epsilon = 2kTy dy$ e ricordando che

$$\int_0^\infty y^2 e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \quad (33.12)$$

si ha infine l'espressione della funzione di partizione molecolare per il gas ideale monoatomico:

$$z = \frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \quad (33.13)$$

Esempio: Per un litro di gas elio a 300 K: $z \simeq 10^{27}$.

La funzione di partizione Z del sistema, poiché gli atomi sono debolmente interagenti, può essere collegata alla funzione di partizione molecolare z (33.13) dalla relazione

$$Z = \sum_j e^{-E_j/kT} = \frac{1}{N!} z^N, \quad (33.14)$$

dove la somma è ora fatta su tutti gli stati j (non più sui livelli) per cui non compare il fattore di degenerazione.

33.1.5 Distribuzione delle energie e delle velocità

La distribuzione degli atomi in funzione dell'energia è:

$$\frac{dn}{d\epsilon} = \frac{N}{z} e^{-\epsilon/kT} g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT}. \quad (33.15)$$

La densità di probabilità di trovare un atomo con energia ϵ è

$$f_\epsilon(\epsilon) = \frac{1}{N} \frac{dn}{d\epsilon} = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT}. \quad (33.16)$$

La distribuzione in funzione dell'energia dipende dalla temperatura, ma è indipendente dalla massa (il fattore $m^{3/2}$ della (33.9) è presente sia a numeratore, nell'espressione di $g(\epsilon)$ che a denominatore nell'espressione di z). Si può facilmente verificare che il valor medio dell'energia è

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^\infty \epsilon f_\epsilon(\epsilon) d\epsilon = \frac{3}{2} k_B T. \quad (33.17)$$

La teoria statistica per il gas ideale monoatomico riproduce il risultato del modello cinetico: l'energia cinetica media è proporzionale alla temperatura; anche la costante di proporzionalità è uguale.

La distribuzione in funzione della velocità si ricava dalla distribuzione in funzione dell'energia ricordando che

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{e} \quad \frac{dn}{dv} = \frac{dn}{d\epsilon} \frac{d\epsilon}{dv} = m v \frac{dn}{d\epsilon}. \quad (33.18)$$

Sostituendo in (33.16) si ottiene la densità di probabilità che un atomo abbia velocità di modulo v :

$$f_v(v) = \frac{1}{N} \frac{dn}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}. \quad (33.19)$$

La distribuzione $f_v(v)$ dipende sia dalla temperatura che dalla massa degli atomi.

Il massimo della distribuzione corrisponde alla velocità più probabile v_{pp} :

$$\frac{df_v}{dv} = 0 \quad \rightarrow \quad v_{pp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \simeq 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (33.20)$$

La velocità media $\langle v \rangle$ si ottiene facilmente:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f_v(v) dv \quad \rightarrow \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \simeq 1.59 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (33.21)$$

Anche la velocità quadratica media $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ si ottiene facilmente:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f_v(v) dv \quad \rightarrow \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \simeq 1.73 \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (33.22)$$

Naturalmente

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (33.23)$$

Le distribuzioni dell'energia e della velocità sono riportate in Fig. 32.2.

33.2 Gas ideale monoatomico: grandezze termodinamiche

Vediamo ora come le principali grandezze termodinamiche del gas ideale monoatomico si possono ricavare a partire dalla trattazione statistica, seguendo il metodo delineato nel Cap. 15.

Energia interna

Utilizzando la (15.36) e ricordando che $Z = z^N/N!$, troviamo l'espressione dell'energia interna U :

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} \ln T \right)_V = \frac{3}{2} NkT. \quad (33.24)$$

Nota: Per il gas ideale mono-atomico l'energia è solo cinetica traslazionale ed è proporzionale a T . Come ricordato precedentemente, il contributo elettronico all'energia totale non viene considerato, in quanto le eccitazioni elettroniche sono dell'ordine di $\Delta\epsilon \simeq 1$ eV, cioè molto maggiori del kT a temperatura ambiente.

Capacità termica

La capacità termica a volume costante è

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} Nk. \quad (33.25)$$

Entropia

Per calcolare l'entropia, partiamo dall'espressione generale (15.43) di S in funzione della funzione di partizione canonica Z . Ricordando che $Z = z^N/N!$ e utilizzando l'approssimazione di Stirling, $\ln(N!) \simeq N \ln(N) - N$, si trova

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Z = \frac{U}{T} + Nk \ln \frac{z}{N} + kN. \quad (33.26)$$

Sostituendo nella (33.26) il valore di U della (33.24) e di z della (33.13) e riaggiustando si ottiene

$$S = Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \ln T + \underbrace{\frac{3}{2} Nk \ln \frac{2\pi mk}{h^3}}_{\text{indip. da } V \text{ e } T} + \frac{5}{2} Nk \quad (33.27)$$

Nota: Per $T \rightarrow 0$ i gas diventano *reali*, poi liquefano ed eventualmente solidificano. A basse temperature la funzione di partizione Z non è più quella del gas ideale; S e U hanno espressioni diverse. Si noti in particolare che la (33.27) non dà $S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$.

Pressione ed equazione di stato

Partendo dall'espressione (15.50), sostituendo $Z = z^N/N$ e il valore (33.13) di z , si trova

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \quad (33.28)$$

per cui l'equazione di stato è

$$pV = NkT \quad \text{cioè} \quad pV = nRT. \quad (33.29)$$

33.3 Gas ideale biatomico

Consideriamo ora un gas ideale biatomico, le cui molecole sono cioè costituite da due atomi (ad es. H_2 , O_2 , NO , etc.).

I possibili contributi all'energia di ogni molecola sono quattro: traslazionale, rotazionale, vibrazionale, elettronico. L'energia di ogni livello è pertanto la somma dei quattro contributi

$$\epsilon = \epsilon^{tr} + \epsilon^{rot} + \epsilon^{vib} + \epsilon^{el} \quad (33.30)$$

e la degenerazione di ogni livello è

$$g = g^{tr} g^{rot} g^{vib} g^{el}. \quad (33.31)$$

Le distanze tipiche tra i livelli di energia sono:

traslazionale	$\Delta\epsilon^{tra}$	$\simeq 0$	(come per il gas mono-atomico)
rotazionale	$\Delta\epsilon^{rot}$	$\simeq 10^{-3}$	eV
vibrazionale	$\Delta\epsilon^{vib}$	$\simeq 0.1$	eV
elettronico	$\Delta\epsilon^{el}$	≥ 1	eV

Il contributo traslazionale nel gas biatomico viene trattato nello stesso modo che nel gas mono-atomico.

Come per il gas monoatomico, trascureremo i contributi elettronici, in quanto possono essere attivati termicamente solo a temperature molto elevate, cioè fuori dal nostro campo di interesse.

33.3.1 Approccio classico e sua insufficienza

Energia rotazionale

Una molecola biatomica può ruotare intorno ad un asse passante per il centro di massa. Alla rotazione è associato un momento angolare $\vec{L} = I\vec{\omega}$, dove I è il momento d'inerzia e $\vec{\omega}$ la velocità angolare. Il momento angolare $\vec{L}$ può essere decomposto lungo due direzioni a e b perpendicolari tra loro e perpendicolari alla linea congiungente i due atomi, per cui $L^2 = L_a^2 + L_b^2$ (la componente lungo l'asse congiungente i due atomi è trascurabile, perché il momento d'inerzia corrispondente è pressoché nullo).

L'energia rotazionale, puramente cinetica, vale $\epsilon^{rot} = L^2/2I$, e può essere decomposta come somma di due termini equivalenti, $\epsilon^{rot} = L_a^2/2I + L_b^2/2I$.

Ci sono quindi due gradi di libertà rotazionali indipendenti, a ciascuno dei quali corrisponde un contributo quadratico all'energia totale, $L_a^2/2I$ e $L_b^2/2I$.

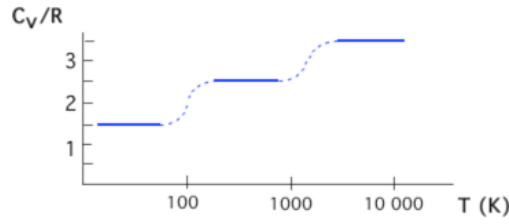


Figura 33.1: Calore specifico a volume costante, diviso per R , dell'idrogeno molecolare H_2 in funzione della temperatura. Si noti la scala logaritmica dell'asse delle temperature.

Energia vibrazionale

La vibrazione avviene lungo la congiungente i due atomi. In approssimazione armonica l'energia è la somma di due termini, uno cinetico ed uno potenziale: $\epsilon^{\text{vib}} = \mu v^2/2 + \kappa x^2/2$, dove μ è la massa ridotta, κ la costante elastica e v la velocità relativa.

Anche per le vibrazioni esistono quindi due contributi quadratici all'energia totale, uno cinetico ed uno potenziale.

Equipartizione dell'energia

Un teorema fondamentale della statistica classica stabilisce che l'energia totale di un sistema si ripartisce equamente tra tutti i contributi quadratici.

Per una molecola biatomica ci sono 7 contributi quadratici all'energia, tre traslazionali, due rotazionali e due vibrazionali

$$\epsilon^{\text{tot}} = \epsilon^{\text{tra}} + \epsilon^{\text{rot}} + \epsilon^{\text{vib}} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{L_a^2}{2I} + \frac{L_b^2}{2I} + \frac{\mu v^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2} \quad (33.32)$$

Ad ogni termine quadratico corrisponde un contributo all'energia interna $NkT/2 = nRT/2$, proporzionale alla temperatura (k è la costante di Boltzmann, R la costante dei gas, N il numero di molecole, n il numero di moli). Abbiamo visto nella 33.24 che l'energia interna di un gas monoatomico, per il quale sono presenti tre termini quadratici nell'espressione dell'energia cinetica traslazionale, vale $U = 3NkT/2$, in accordo con il teorema classico di equipartizione dell'energia. Ci si aspetta quindi che l'energia interna U di un gas biatomico sia la somma di 7 termini di uguale valore, ciascuno proporzionale alla temperatura: $U = 7NkT/2 = 7nRT/2$.

Calori specifici sperimentali

Informazioni sperimentali dirette sull'energia interna di un sistema si ottengono dalla misura dei calori specifici.

Per il teorema di equipartizione dell'energia ci si aspetta che il calore specifico molare a volume costante di un gas biatomico sia $c_v = 7R/2$.

L'andamento sperimentale del calore specifico in funzione della temperatura per qualsiasi gas biatomico è in contraddizione con il teorema classico di equipartizione dell'energia. A titolo di esempio, in Fig.33.1 è riportato l'andamento del calore specifico dell'idrogeno molecolare H_2 in funzione della temperatura.

Solo a temperature molto elevate il calore specifico assume il valore previsto dall'equipartizione dell'energia, $c_v = 7R/2$. A basse temperature $c_v = 3R/2$ e a temperature intermedie $c_v = 5R/2$.

Questo tipo di comportamento è comune a tutti i gas biatomici, anche se in intervalli di temperatura differenti.

La discrepanza tra i valori sperimentali dei calori specifici dei gas biatomici e le previsioni del teorema di equipartizione dell'energia è dovuta ad un'insufficienza della teoria classica. Solo con l'avvento della meccanica quantistica è stato possibile trovare una spiegazione dell'andamento in temperatura dei calori specifici non solo dei gas biatomici ma anche dei gas pluri-atomici e dei

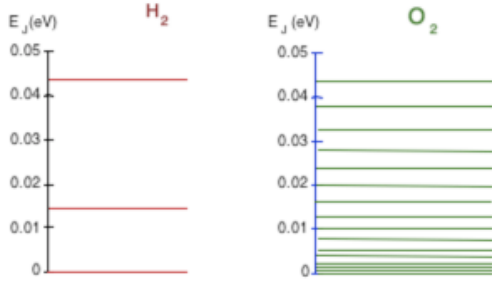


Figura 33.2: Livelli di energia rotazionale per le molecole di idrogeno (a sinistra) e di ossigeno (a destra).

cristalli. La spiegazione è basata sulla quantizzazione dei livelli di energia rotazionali e vibrazionali, come vedremo qui di seguito.

33.3.2 Approccio quantistico

Le molecole di un gas sono particelle indistinguibili. Se il gas è sufficientemente diluito da poter essere approssimato come gas ideale, si può utilizzare l'approssimazione della distribuzione per particelle indistinguibili al limite classico (§ 16.4).

La funzione di partizione molecolare è il prodotto delle funzioni di partizione relative ai tre contributi traslazionale, rotazionale e vibrazionale:

$$z = z^{\text{tra}} z^{\text{rot}} z^{\text{vib}} = \left(\sum_i g_i^{\text{tra}} e^{-\epsilon_i^{\text{tra}}/kT} \right) \left(\sum_J g_J^{\text{rot}} e^{-\epsilon_J^{\text{rot}}/kT} \right) \left(\sum_s g_s^{\text{vib}} e^{-\epsilon_s^{\text{vib}}/kT} \right). \quad (33.33)$$

Si è già visto che per il moto traslazionale in un gas diluito $n_i \ll g_i$. A maggior ragione $n_i \ll g^{\text{tra}} g^{\text{rot}} g^{\text{el}}$.

Nei paragrafi successivi ci occuperemo dei contributi rotazionale e vibrazionale, per i quali è necessario l'approccio quantistico. Nella colonna di sinistra in Fig. 33.3 è comunque riportato, per confronto, il contributo traslazionale all'energia interna totale e al calore specifico totale.

Energia rotazionale

Punto di partenza è l'espressione dell'energia cinetica rotazionale $\epsilon^{\text{rot}} = L^2/2I$, dove L è il modulo del momento angolare e I il momento d'inerzia rispetto all'asse di rotazione.

La quantizzazione del modulo quadro del momento angolare, L^2 , comporta la quantizzazione dell'energia rotazionale secondo la formula

$$\epsilon_J^{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = J(J+1) \theta_r k, \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (33.34)$$

dove J è un numero intero non negativo detto numero quantico azimutale, k è la costante di Boltzmann e

$$\theta_r = \frac{\hbar}{2kI} \quad (33.35)$$

è la *temperatura caratteristica di rotazione*, inversamente proporzionale al momento d'inerzia I .

Il livello più basso, per $J = 0$, ha energia $\epsilon_0^{\text{rot}} = 0$. La distanza tra livelli adiacenti cresce linearmente al crescere del numero quantico J . I livelli di energia rotazionale dell'idrogeno molecolare H_2 e dell'ossigeno molecolare O_2 sono confrontati in Fig. 33.2. La distanza tra livelli adiacenti è molto maggiore per l'idrogeno che per l'ossigeno.

I livelli rotazionali sono degeneri; la degenerazione del livello J -mo è

$$g_J^{\text{rot}} = 2J + 1. \quad (33.36)$$

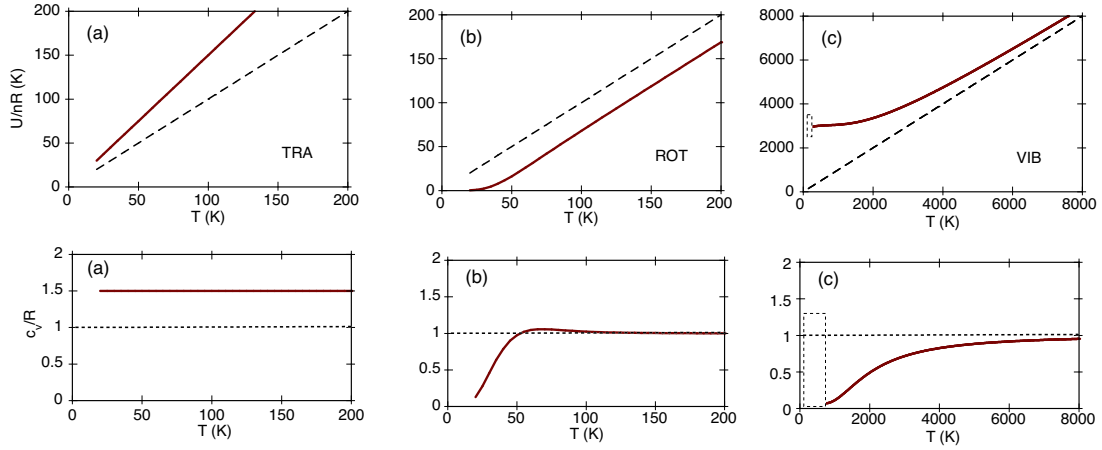


Figura 33.3: Linee continue: contributi all'energia interna ridotta U/nR (in alto) e al calore specifico molare ridotto c_v/R (in basso) di una molecola biatomica dovuti al moto traslazionale (a sinistra), rotazionale (al centro) e vibrazionale (a destra). Si è considerato il caso particolare in cui $\theta_r=85.5$ K e $\theta_v=6140$ K, come per l'idrogeno molecolare. Le linee tratteggiate corrispondono a $U = nRT$ e $c_v = nR$. Si faccia attenzione alle diverse scale degli assi.

La **funzione di partizione** rotazionale è pertanto

$$z^{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} g_J^{\text{rot}} e^{-\epsilon_J^{\text{rot}}/kT} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T}. \quad (33.37)$$

Il peso dei diversi termini della sommatoria è determinato dal rapporto θ_r/T che compare nei fattori esponenziali. Se la temperatura T è molto minore della temperatura caratteristica di rotazione θ_r , il valore degli esponenziali è trascurabile per ogni valore di $J > 0$. Al crescere della temperatura T i livelli rotazionali vengono progressivamente popolati, a partire da quelli con valori J più piccoli. Secondo la **distribuzione di Maxwell-Boltzmann** (16.24), la popolazione del livello di numero quantico J ,

$$n_J^{\text{rot}} = \frac{N}{z^{\text{rot}}} (2J+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT} \right] = \frac{N}{z^{\text{rot}}} (2J+1) \exp \left[-\frac{J(J+1)\theta_r}{T} \right], \quad (33.38)$$

cresce al crescere della temperatura T .

Il contributo rotazionale all'**energia interna** si può calcolare a partire dalla (16.42),

$$U^{\text{rot}} = NkT^2 \frac{d}{dT} (\ln z^{\text{rot}}), \quad (33.39)$$

introducendo i valori della funzione di partizione rotazionale dati dalla (33.37). L'andamento dell'energia rotazionale in funzione della temperatura per $\theta_r=85.5$ K è mostrato in Fig. 33.3, al centro in alto: a bassa temperatura i livelli rotazionali non sono popolati e l'energia rotazionale è minore di quella prevista dal teorema classico di equipartizione dell'energia (linea tratteggiata). Al crescere della temperatura la pendenza della curva tende al valore classico. In corrispondenza, il calore specifico molare (Fig. 33.3, al centro in basso) raggiunge il valore classico $c_v = R$ solo a temperature sufficientemente alte.

Il limite classico ad alte temperature del comportamento quantistico può essere giustificato come segue. Se $T \gg \theta_r$ (limite classico), moltissimi stati sono occupati, la sommatoria in (33.37) si estende a valori molto grandi di J , per cui $2J+1 \simeq 2J$ e $J(J+1) \simeq J^2$; la sommatoria sui valori J può essere approssimata dall'integrale

$$z^{\text{rot}} = \int_{J=0}^{\infty} 2J e^{-\theta_r J^2/T} dJ = \frac{T}{\theta_r}. \quad (33.40)$$

Nell'ambito dell'approssimazione (33.40), per l'energia rotazionale vale il limite

$$U^{\text{rot}} = NkT^2 \frac{d}{dT} (\ln z^{\text{rot}}) \xrightarrow{T \gg \theta_r} NkT. \quad (33.41)$$

Esempi: Le temperature caratteristiche di rotazione θ_r di alcuni gas sono: per H_2 , $\theta_r=85.5$ K; per CO , $\theta_r=2.77$ K; per O_2 , $\theta_r=2.09$ K.

Per CO e O_2 la temperatura θ_r è molto minore della temperatura ambiente, per cui alla temperatura ambiente si verifica il limite classico, $U^{\text{rot}} = NkT$, per cui $U = U^{\text{rot}} + U^{\text{tra}} = 5NkT/2$ e $c_v/R = 5/2$.

Per l'idrogeno invece θ_r è paragonabile con la temperatura ambiente 300 K: pertanto a 300 K l'idrogeno ha un comportamento non classico, il contributo rotazionale all'energia interna e al calore specifico è minore di quello previsto dalla teoria classica (Fig. 33.1).

Nota: L'andamento mostrato in Fig. 33.3 al centro è stato calcolato a partire dalle (33.38) e (33.39) assumendo $\theta_r=85.5$ K, ossia la temperatura rotazionale dell'idrogeno molecolare. L'andamento reale dell'idrogeno molecolare è lievemente differente, per il seguente motivo. La molecola di idrogeno può presentarsi in due forme distinte, a seconda della disposizione relativa degli spin nucleari dei due atomi: il 25% delle molecole sono para-idrogeno (spin antiparalleli, stato di singoletto) e il 75% sono ortoidrogeno (spin paralleli, stato di tripletto). Per motivi di simmetria delle funzioni d'onda, nella sommatoria (33.37) della funzione di partizione rotazionale vanno considerati solo i valori j dispari per l'orto-idrogeno e pari per il para-idrogeno.

Energia vibrazionale

In meccanica quantistica non è possibile distinguere i contributi cinetico e potenziale all'energia vibrazionale, a causa del principio di indeterminazione. Per un oscillatore armonico di frequenza angolare $\omega = 2\pi\nu$ l'energia vibrazionale è quantizzata ed è espressa dalla formula

$$\epsilon_s = \left(s + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \left(s + \frac{1}{2}\right) \theta_v k \quad (33.42)$$

dove s è un numero intero non negativo e

$$\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k} \quad (33.43)$$

è la *temperatura caratteristica di vibrazione*.

I livelli di energia vibrazionale sono equi-spaziati e non degeneri.

La **funzione di partizione** vibrazionale è

$$z^{\text{vib}} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-(s+1/2)\theta_v/T} = e^{-\theta_v/2T} \sum_s e^{-s\theta_v/T} = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}. \quad (33.44)$$

(Nell'ultimo passaggio si è tenuto conto che $\sum_s x^s = 1/(1-x)$, con $x = \exp(-\theta_v/T) < 1$.)

Secondo la **distribuzione di Maxwell-Boltzmann** (16.24), la popolazione del livello di numero quantico s è

$$n_s^{\text{vib}} = \frac{N}{z^{\text{vib}}} e^{-(s+1/2)\theta_v/T} = \frac{N}{z^{\text{vib}}} e^{-(s+1/2)\theta_v/T}. \quad (33.45)$$

Il contributo vibrazionale all'**energia interna** è

$$U^{\text{vib}} = NkT^2 \frac{d}{dT} (\ln z^{\text{vib}}) = kN\theta_v \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \right] \quad (33.46)$$

dove il primo termine $kN\theta_v/2$ è l'*energia di punto zero*, che non dipende dalla temperatura e quindi non contribuisce al calore specifico (Fig. 33.3, a destra).

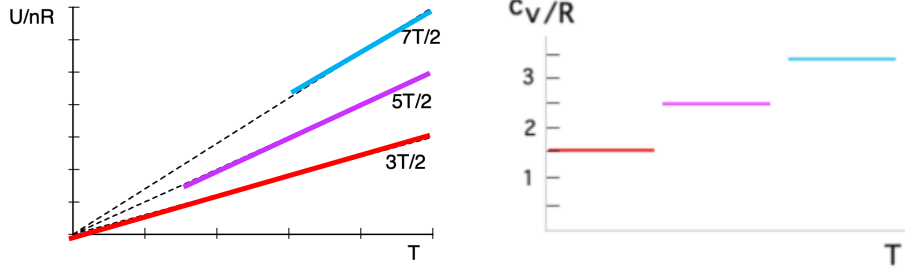


Figura 33.4: Rappresentazione schematica dell'andamento dell'energia interna (a sinistra) e del calore specifico (a destra) per un gas ideale biatomico.

A causa della quantizzazione dei livelli di energia, il contributo percentuale dell'energia vibrazionale all'energia interna totale cresce progressivamente al crescere della temperatura.

Solo per temperature sufficientemente alte, per $T \gg \theta_v$, si può fare l'approssimazione:

$$U^{vib} = kN\theta_v \left[\frac{1}{2} + \left(e^{\theta_v/T} - 1 \right)^{-1} \right] \simeq kN\theta_v \left[\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{\theta_v}{T} + \frac{\theta_v^2}{2T^2} - 1 \right)^{-1} \right] \quad (33.47)$$

$$\simeq Nk\theta_v \left[\frac{1}{2} + \frac{T}{\theta_v} \left(1 + \frac{\theta_v}{2T} \right)^{-1} \right] \simeq Nk\theta_v \left[\frac{1}{2} + \frac{T}{\theta_v} \left(1 - \frac{\theta_v}{2T} \right) \right] = NkT \quad (33.48)$$

e si recupera il risultato classico del teorema di equipartizione dell'energia.

Esempi: Le temperature caratteristiche di vibrazione θ_v di alcuni gas sono: per H_2 , $\theta_v = 6140$ K; per Cl_2 , $\theta_v = 810$ K; per Na_2 , $\theta_v = 230$ K. Le temperature caratteristiche di vibrazione sono generalmente molto maggiori della temperatura ambiente, per cui alla temperatura ambiente i livelli di energia vibrazionali non sono eccitati e il loro contributo non compare nel calore specifico (Fig. 33.1).

33.3.3 Energia interna e calore specifico del gas biatomico

Quanto abbiamo visto sopra è schematizzato nella Fig. 33.4, dove vengono evidenziati i tre contributi traslazionale, rotazionale e vibrazionale all'energia interna totale e al calore specifico in funzione della temperatura.

A bassa temperatura contribuisce solo l'energia traslazionale, a temperature intermedie si aggiunge l'energia rotazionale, ad alte temperature si aggiunge l'energia vibrazionale.

La diretta proporzionalità tra energia interna U e temperatura T , verificata per il ideale gas monoatomico, non vale per altri gas e altri sistemi. Energia interna e temperatura sono quindi grandezze termodinamiche non equivalenti.

Parte VIII

Appendici

Appendice A

Tabelle

A.1 Alfabeto greco

Tabella A.1: L'alfabeto greco

<i>Nome</i>	<i>Minuscola</i>	<i>Maiuscola</i>	<i>Nome</i>	<i>Minuscola</i>	<i>Maiuscola</i>
Alfa	α	A	Ni (nu)	ν	N
Beta	β	B	Xi	ξ	Ξ
Gamma	γ	Γ	Omicron	$\omicron$	O
Delta	δ	Δ	Pi	π	Π
Epsilon	ϵ, ε	E	Rho	ρ	P
Zeta	ζ	Z	Sigma	σ	Σ
Eta	η	H	Tau	τ	T
Theta	θ, ϑ	Θ	Upsilon	υ	Υ
Iota	ι	I	Phi	ϕ	Φ
Kappa	κ	K	Chi	χ	X
Lambda	λ	Λ	Psi	ψ	Ψ
Mi (mu)	μ	M	Omega	ω	Ω

A.2 Costanti della Fisica

Le costanti fondamentali della Fisica sono misurate in vari laboratori con tecniche diverse. Un comitato internazionale, il CODATA (Committee on Data for Science and Technology), periodicamente riunisce e confronta i risultati ottenuti dai vari laboratori. I valori di alcune costanti fondamentali, presi dalla compilazione CODATA del 2018, sono elencati nella Tabella A.2.

I valori delle prime sette costanti, assunti come esatti, sono usati per definire le sette unità di base del Sistema Internazionale di unità di misura (SI) a partire da maggio 2019. Per le altre costanti, le incertezze sono espresse in una forma particolarmente appropriata per misure molto accurate. Le cifre significative che rappresentano l'incertezza δX (tipicamente 2) sono scritte tra parentesi dopo il valore centrale; ad esempio,

$$m_e = 9.109\,383\,7015(28) \times 10^{-31} \text{ kg}$$

sta per

$$m_e = (9.109\,383\,7015 \pm 0.000\,000\,0028) \times 10^{-31} \text{ kg}.$$

La lista completa dei valori delle costanti fondamentali può essere trovata sul sito web del NIST, all'indirizzo <https://pml.nist.gov/cuu/Constants/>.

Valori approssimati di alcune grandezze utili in Termodinamica sono elencate nella Tabella A.2.

Tabella A.2: Valori di alcune costanti della Fisica.

<i>Costante</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Valore</i>	<i>Unità</i>
Frequenza della transizione iperfine del ^{133}Cs	$\Delta\nu_{Cs}$	9 192 631 770	Hz
Velocità della luce nel vuoto	c	299 792 458	m s^{-1}
Costante di Planck	h	$6.626\,070\,15 \times 10^{-34}$	J s
Carica elementare	e	$1.602\,176\,634 \times 10^{-19}$	C
Costante di Boltzmann	k_B	$1.380\,649 \times 10^{-23}$	J K^{-1}
Costante di Avogadro	N_A	$6.022\,140\,76 \times 10^{23}$	mol^{-1}
Efficacia luminosa	K_{cd}	683	lm W^{-1}
Permeabilità del vuoto	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H m^{-1}
Permittività del vuoto	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	$8.854\,187\,817 \dots \cdot 10^{-12}$	F m^{-1}
Costante gravitazionale	G	$6.674\,30(15) \cdot 10^{-11}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$
Massa dell'elettrone	m_e	$9.109\,383\,7015(28) \cdot 10^{-31}$	kg
Massa del protone	m_p	$1.672\,621\,923\,69(51) \cdot 10^{-27}$	kg
Massa del neutrone	m_n	$1.674\,927\,498\,04(95) \cdot 10^{-27}$	kg
Unità di massa atomica	u	$1.660\,539\,066\,60(50) \cdot 10^{-27}$	kg
Costante di struttura fine	α	$7.297\,352\,5693(11) \cdot 10^{-3}$	
Costante di Rydberg	R_∞	$10\,973\,731.568\,160(21)$	m^{-1}
Raggio di Bohr	a_0	$0.529\,177\,210\,903(80) \cdot 10^{-10}$	m
Magnetone di Bohr	μ_B	$9.274\,010\,0783(28) \cdot 10^{-24}$	J T^{-1}
Magnetone nucleare	μ_N	$5.050\,783\,17(20) \cdot 10^{-27}$	J T^{-1}
Costante molare dei gas	$R = N_A k_B$	8.314 462 618...	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Tabella A.3: Valori approssimati di alcune costanti utili in termodinamica.

<i>Costante</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Valore</i>	<i>Unità</i>
Elettronvolt	eV	$1.602 \cdot 10^{-19}$	J
Costante di Planck	h	$6.626 \cdot 10^{-34}$	J s
		$4.136 \cdot 10^{-15}$	eV s
Costante di Planck ridotta	$\hbar = h/2\pi$	$1.055 \cdot 10^{-34}$	J s
		$6.583 \cdot 10^{-16}$	eV s
Unità di massa atomica	u	$1.660 \cdot 10^{-27}$	kg
Numero di Avogadro	N_A	$6.022 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Costante dei gas	R	8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Costante di Boltzmann	k_B	$1.381 \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}
		$8.617 \cdot 10^{-5}$	eV K^{-1}

A.3 Scale di temperatura

Tabella A.4: Scale di temperatura di maggiore importanza.

		<i>Zero assoluto</i>	<i>Fusione del ghiaccio (a 1 bar)</i>	<i>Ebollizione dell'acqua (a 1 bar)</i>	<i>Note</i>
Scale centigrade	Celsius	-273.15	0	100	
	Kelvin	0	273.15	373.15	
Altre scale	Fahrenheit	-459.67	32	212	(1)
	Rankine	0	491.67	671.67	(2)
	Réaumur	-218.52	0	89	(3)

- (1) La scala Fahrenheit, tuttora utilizzata nei paesi anglosassoni, fu introdotta nel 1724 dal fisico Gabriel Fahrenheit (Danzica 1686 - L'Aia 1736). Nato in Polonia, Fahrenheit lavorò in Inghilterra e in Olanda; nel 1714 costruì il primo termometro a mercurio. La scala Fahrenheit (simbolo °F) è costruita attribuendo i valori 32 °F al punto di fusione dell'acqua a pressione atmosferica e 212 °F al punto di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica. L'intervallo tra i due valori è quindi di 180 °F.
- (2) La scala Rankine, introdotta intorno al 1860 dal fisico scozzese W.J. Rankine e ormai caduta in disuso, è una scala assoluta riferita alla scala Fahrenheit (allo stesso modo in cui la scala assoluta Kelvin è riferita alla scala Celsius).
- (3) La scala Réaumur fu introdotta nel 1732 dal fisico francese R. A. Ferachault de Réaumur.

Tabella A.5: Formule di conversione tra diverse scale.

Fahrenheit → Celsius	$T [^{\circ}\text{C}] = 5 T [^{\circ}\text{F}] / 9 - 17.78$
Fahrenheit → Kelvins	$T [\text{K}] = 5 T [^{\circ}\text{F}] / 9 + 255.37$
Celsius → Fahrenheit	$T [^{\circ}\text{F}] = 9 T [^{\circ}\text{C}] / 5 + 32$
Kelvin → Fahrenheit	$T [^{\circ}\text{F}] = 9 T [\text{K}] / 5 - 459.6$

Appendice B

Note storiche

In questa Appendice vengono forniti alcuni spunti per delineare lo sviluppo storico della Termodinamica. Eventuali approfondimenti possono essere basati su testi specializzati (un elenco necessariamente incompleto si può trovare in Appendice C).

B.1 Sviluppo storico dei concetti fondamentali

B.1.1 Antichità e Medio Evo

- Le prime idee empiriche sulla temperatura risalgono all'antica Grecia, e sono legate alle descrizioni della fisiologia del corpo umano da parte dei medici Ippocrate (460–370 a.C.) e Galeno (131–200 circa). Il concetto di temperatura è legato al mescolamento (“temperamento”) dei diversi fluidi che si riteneva scorressero nel corpo umano, a sua volta dipendente dalla latitudine geografica (climi freddi, temperati e caldi).
- La prima scala di temperatura fu inventata da Galeno e si basava su un punto neutro, ottenuto mescolando uguali quantità di ghiaccio e acqua bollente, nonché quattro gradi di temperatura al di sopra e quattro gradi al di sotto. Questa scala grossolana sopravvisse, attraverso la mediazione degli Arabi, fino al Rinascimento, e veniva spesso legata ai 90 gradi di latitudine dall'Equatore al Polo.

B.1.2 Termometria

- Intorno al 1610 Galileo Galilei (1564–1642) costruisce i primi termoscopi, che consentono il confronto quantitativo delle temperature di fluidi diversi. Ad opera dell'Accademia del Cimento si sviluppano i primi termometri, senza punti fissi.
- Nel 1701 Newton propone due punti fissi: congelamento dell'acqua e temperatura del corpo umano. Molte altre scale con diversi punti fissi vengono sviluppate contemporaneamente.
- Nel 1714 l'olandese G. Fahrenheit (1686–1736) costruisce il primo termometro a mercurio e introduce la scala Fahrenheit: lo zero è la temperatura più bassa allora raggiungibile con una miscelanza di acqua e sale marino. I punti di congelamento ed ebollizione dell'acqua sono fissati rispettivamente a 32 e 212 °F; la differenza è 180. La scala Fahrenheit sopravvive ostinatamente nei paesi anglosassoni (UK e USA).
- Nel 1742 lo svedese A. Celsius (1701–1744) introduce la scala centigrada che porta il suo nome; i punti fissi sono il congelamento e l'ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica. Curiosamente, la scala Celsius originale era rovesciata: 0°C per l'ebollizione e 100°C per il congelamento.
- Lo sviluppo delle conoscenze sulla fisica dei gas (equazione di stato dei gas ideali) e della concezione atomica della materia portano a concepire, nella prima metà dell'800, l'idea di una temperatura minima possibile.

- Nel 1848 W. Thomson, lord Kelvin, introduce la temperatura termodinamica assoluta e il concetto di zero assoluto. Nasce la scala Kelvin, che assume ancora come punti fissi il congelamento e la fusione dell'acqua a pressione atmosferica. La scala Kelvin è centigrada come la scala Celsius.
- La Conferenza Generale dei Pesi e Misure (CGPM) del 1954 stabilisce come unico punto fisso della scala Kelvin il punto triplo dell'acqua. Nel 1967 il grado Kelvin ($^{\circ}\text{K}$) diviene semplicemente Kelvin (K).

B.1.3 Fisica dei gas

1644 E. Torricelli misura la pressione atmosferica.

1654 von Guericke, esperienza degli emisferi di Magdeburgo.

1714 R. Boyle verifica per l'aria la relazione tra pressione e volume che porta il suo nome.

B.1.4 Calore

- Primi approcci. Il flogisto.
 - Il filosofo inglese F. Bacon (1561–1626), uno dei primi fautori della necessità di dare una base empirica alla scienza, elenca una serie di sorgenti di “calore”.
 - L'abate francese P. Gassendi (1592–1655) sostenitore dell'empirismo e convinto atomista, associa i concetti di “caldo” e “freddo” a differenti tipi di specie atomiche.
 - J. J. Becher (1635–1682), medico e chimico tedesco, introduce il principio di infiammabilità presente nelle sostanze combustibili.
 - G. E. Stahl (1660–1734), medico e chimico tedesco, introduce il termine “flogisto” per indicare il principio di infiammabilità.
 - Joseph Black (1728–1799), medico e chimico scozzese, distingue tra quantità (calore) e qualità (temperatura) e introduce i concetti di capacità termica e calore latente.
- Il calore come sostanza: il “calorico”
 - Il francese Antoine Lavoisier (1743–1794) ha dato un contributo essenziale allo sviluppo della chimica quantitativa moderna, con la misura accurata delle masse prima e dopo le reazioni chimiche. A lui si deve il consolidamento dell'idea che il calore sia una sostanza indistruttibile (il “calorico”). La teoria del calorico è supportata, oltre che dal prestigio di Lavoisier, anche dal suo successo nell'interpretare gli esperimenti calorimetrici.
 - Nel 1822: teoria della conduzione termica di Fourier.
 - Laplace spiega la velocità del suono nei gas.
- Il calore come movimento
 - R. Boyle (1627–1691) studia il calore prodotto per attrito.
 - B. Thompson, conte Rumford (1753–1824) osserva la produzione di calore nella trapanazione dei cannoni.
 - H. Davy (1778–1829): lo sfregamento meccanico del ghiaccio provoca la fusione nonostante il calore specifico del liquido sia maggiore di quello del solido.

B.1.5 Macchine termiche; il problema del rendimento

- Nel 1688 l'ingegnere inglese T. Savery (1650–1715) realizza la prima pompa a vapore, l'“amico del minatore”, costituita da due recipienti alternativamente riempiti di vapore prodotto da una caldaia e quindi raffreddati da getti d'acqua. La condensazione del vapore crea una depressione che aspira l'acqua dalla miniera.

- Lo scienziato francese Denis Papin (1647–1712) inventa la pentola a pressione (1680) e quindi nel 1690 realizza un motore atmosferico a vapore: il calore serve a vaporizzare l'acqua in un cilindro sollevando il pistone di chiusura; quando il pistone viene raffreddato, il vapore condensa e l'atmosfera spinge il pistone in basso; collegando il pistone mediante pulegge a dei pesi, è possibile ottenere lavoro. Nel 1705 progetta anche un battello a vapore.
- Nel 1712 il fabbro inglese T. Newcomen (1663–1729) perfeziona la macchina di Savery sostituendo i due recipienti con il cilindro a stantuffo di Papin, raffreddato da getti d'acqua.
- L'inglese John Smeaton (1724–1792) è noto per aver dato un'impostazione scientifica all'ingegneria civile. Esegui i primi studi sul rendimento delle macchine idrauliche e delle macchine termiche. Il rendimento delle macchine termiche era allora definito dal rapporto tra peso sollevato e quantità di carbone bruciata. Conoscendo il tipo di carbone, è possibile calcolare il rendimento secondo la definizione moderna basata sul Primo Principio: il rendimento delle macchine di Newcomen era inferiore all'1 %.
- Lo scozzese James Watt (1736–1819) introduce numerosi perfezionamenti per incrementare il rendimento delle macchine termiche (raggiungendo valori dell'ordine del 5÷7 %) e la loro versatilità.
- Nel 1824 il francese N. L. Sadi Carnot (1796–1832) pubblica le “Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco”, in cui indaga in modo puramente teorico sulle condizioni di massimo rendimento delle macchine termiche. Le macchine termiche reversibili che operano tra due date temperature hanno tutte lo stesso rendimento. Le macchine irreversibili hanno rendimento minore.
- Nel 1834 Clapeyron scopre e riformula in modo matematico il lavoro di Carnot.
- Nel 1847 W. Thomson, lord Kelvin, viene a conoscenza del lavoro di Carnot.

B.1.6 Il Primo Principio

- L'idea della trasformazione di calore in lavoro, e quindi della non indistruttibilità del calorico, viene avanzata a fine '700 da Benjamin Thompson, conte di Rumford (1753–1814), a seguito delle sue esperienze sul calore sviluppato nella trapanazione delle canne di cannone.
- Nel 1807 Thomas Young (1773–1829) introduce in Meccanica il termine “energia”.
- Il medico tedesco R. J. Mayer (1814–1878), stimolato da alcune osservazioni fatte durante un viaggio in acque tropicali (1840), postula per primo, seppure con stile più filosofico che scientifico, la conservazione dell'energia, e calcola, senza misurarlo, l'equivalente meccanico del calore.
- Nel 1843 lo scienziato dilettante inglese J. P. Joule (1818–1889) determina con accuratezza l'equivalente meccanico del calore mediante una serie di accurate misure, che ripeterà poi più volte nel tempo.
- Nel 1874, H. L. von Helmholtz spiega la conservazione dell'energia nei fenomeni dissipativi e di trasferimento di calore considerando la struttura atomica della materia e associando l'energia cinetica e l'energia potenziale atomica rispettivamente al calore libero e al calore latente.

B.1.7 Il Secondo Principio

- Nel 1850 R. Clausius (1822–1888) enuncia il Secondo Principio (enunciato di Clausius) e ridimostra il teorema di Carnot sul rendimento delle macchine termiche a partire dal nuovo principio.
- Nel 1851 W. Thomson lord Kelvin (1824–1907) riformula il Secondo Principio (attribuito a Clausius) nella forma alternativa nota come postulato di Kelvin.
- Nel 1854 W. Thomson propone una nuova definizione di temperatura termodinamica assoluta, basato sui principi della termodinamica.
- Nel 1865 R. Clausius introduce il concetto di entropia.

B.2 Personaggi rilevanti

Vengono qui considerati in ordine approssimativamente cronologico i personaggi principali che hanno contribuito allo sviluppo della Termodinamica.

B.2.1 James Watt (1736–1819)

Scozzese, assistente di laboratorio all'Università di Glasgow, iniziò ad occuparsi di macchine termiche riparando e migliorando un motore di Newcomen. Grazie all'apporto finanziario di un industriale, avviò quindi un'attività di costruttore e venditore.

Le innovazioni introdotte da Watt sono molte:

- condensatore separato
- doppio effetto (vapore alternativamente nelle due camere del cilindro)
- regolatore di potenza
- parallelogramma per la connessione tra bilanciere e macchina rotativa
- concetto di lavoro = pressione $\times$ variazione di volume
- conversione del movimento lineare in movimento circolare

B.2.2 Benjamin Thompson, conte di Rumford (1753–1814)

Nato a Rumford negli Stati Uniti, fu costretto ad emigrare dopo l'indipendenza, perchè sostenitore dell'Inghilterra. Fu ospite dell'Elettore di Baviera, che lo creò "conte di Rumford". Si trasferì poi in Inghilterra, dove fu ammesso alla Royal Society. Infine passò a Parigi. Viaggiatore, avventuriero, inventore, imprenditore.

Studiando il calore prodotto nella trapanazione delle canne di cannone (eseguita per conto dell'Elettore di Baviera) giunse alla conclusione che il lavoro si converte in calore. Tentò anche una prima grossolana valutazione dell'equivalente meccanico del calore. Mise ulteriormente in crisi l'idea del calorico, verificando sperimentalmente che non si verificavano variazioni di peso a seguito degli scambi di calore.

Le scoperte di Rumford furono a lungo tempo ignorate.

B.2.3 N.L. Sadi Carnot (1796–1832)

Figlio del matematico, ingegnere e politico Lazare Carnot (1753-1823), che aveva pubblicato un saggio sul funzionamento e sul rendimento delle macchine idrauliche, Sadi Carnot, educato all'Ecole Polytechnique di Parigi, si dedica allo studio del rendimento delle macchine termiche dal punto di vista puramente speculativo.

Il lavoro di Sadi Carnot, pubblicato nel 1823 ("Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco") si basa su:

- ricerca teorica delle condizioni di massimo rendimento per un motore che opera tra due temperature,
- schematizzazione astratta della macchina termica,
- analogia idraulica nell'ambito della teoria del calorico,
- concetto di trasformazione ciclica, concetto di reversibilità,
- dimostrazioni basate sull'impossibilità del moto perpetuo.

Nel 1878 il fratello rende noti postumi gli appunti non pubblicati, da cui si desume che Carnot avesse abbandonato la teoria del calorico.

B.2.4 Julius Robert von Mayer (1814–1878)

Conseguita la laurea in medicina a Tubinga, nel 1840 si imbarca come medico di bordo su una nave diretta a Giava. Due fenomeni attirano la sua curiosità:

- Durante le tempeste, le acque dell'oceano diventano più calde.
- Nei climi tropicali il sangue venoso dei marinai è più rosso che nei climi temperati (viene cioè consumato meno ossigeno per produrre calore animale).

Queste osservazioni stimolano le sue considerazioni sull'equivalenza calore-lavoro e più in generale sulla conservazione dell'energia.

Al ritorno dal viaggio, esercita la professione di medico, ma continua ad occuparsi di Fisica da dilettante, con grosse lacune di meccanica e di matematica. Pubblica le "Osservazioni sulle forze della natura inanimata", con stile più filosofico che scientifico, in cui postula l'indistruttibilità delle "forze naturali". Dà una stima dell'equivalente meccanico della caloria, basandosi sulla differenza tra i calori specifici dell'aria a volume e pressione costanti. L'articolo di Mayer viene letto da Helmholtz.

Nonostante il linguaggio impreciso, a Mayer fu infine riconosciuta, nel 1858, la priorità nel postulare il principio di conservazione dell'energia.

B.2.5 James Prescott Joule (1818–1889)

Figlio di un birraio di Manchester, fu un abilissimo scienziato sperimentale dilettante, dotato di un proprio laboratorio privato.

Svolge le prime ricerche su motori elettrici alimentati da pile. Intorno al 1840 inizia lo studio quantitativo dei rapporti di conversione tra le diverse forme di "forze naturali": effetti termici delle correnti elettriche (effetto Joule) e calore sviluppato durante l'elettrolisi.

Nel 1843 scrive la prima memoria contenente la stima dell'equivalente meccanico dell'unità termica, ottenuta misurando il calore prodotto da una bobina immersa in acqua e rotante tra due magneti e il lavoro necessario per mantenerla in rotazione.

Tra il 1843 e il 1850 compie una serie di accurati esperimenti (calore adiabatico nei gas, calore prodotto per attrito nel ben noto mulinello, urti tra solidi, passaggio di fluidi attraverso fori sottili, etc).

Le sue conclusioni sulla conservazione dell'energia non furono inizialmente ben accolte dalla comunità scientifica. Suscitarono però l'interesse del giovane e brillante W. Thomson, futuro lord Kelvin, con il quale iniziò nel 1851 una proficua collaborazione. I loro studi sulla variazione di temperatura che si verifica all'espansione dei gas portarono alla scoperta dell'effetto Joule-Thomson.

Nel 1875 esegue, su incarico della Royal Society, una misura accurata dell'equivalente meccanico della caloria, ottenendo un valore che differisce dall'attuale dello 0.75 %.

B.2.6 Hermann L. von Helmholtz (1821–1894)

Medico, fu professore di fisiologia all'Università di Königsberg in Prussia (oggi Kaliningrad in Russia). Diede importanti contributi alla Fisica (termodinamica, ottica, acustica), grazie anche alle sue buone conoscenze matematiche.

Estende la concezione meccanica della conservazione dell'energia ai fenomeni dissipativi e di trasferimento di calore considerando la struttura atomica della materia. Associa l'energia cinetica e l'energia potenziale atomica rispettivamente al calore libero e al calore latente. Pubblica nel 1874 il suo primo lavoro di Termodinamica.

Come applicazione del principio di conservazione dell'energia, postula l'origine gravitazionale dell'energia emessa dal Sole. Ottiene però un'età del Sole molto inferiore a quella ipotizzata dai geologi.

Nel 1870 diviene professore a Berlino; svolge ricerche di idrodinamica; si interessa alle teorie dell'elettricità e alla loro compatibilità con il principio di conservazione dell'energia.

B.2.7 Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888)

Fisico e matematico tedesco, professore nelle Università di Berlino, Zurigo, Würzburg e Bonn, ha dato un contributo fondamentale alla impostazione moderna della termodinamica.

Nel 1850, in una memoria presentata all'Accademia delle Scienze di Berlino, espone i due principi della termodinamica nella forma definitiva con cui vengono tuttora presentati. Per il Primo Principio, accetta la conservazione dell'energia di Mayer, Joule e Helmholtz, ed introduce formalmente il concetto di energia interna, così da arrivare alla formula $\Delta U = Q + W$. Enuncia il Secondo Principio (enunciato di Clausius) e ridimostra il teorema di Carnot sul rendimento delle macchine termiche a partire dal nuovo principio.

Nel 1854 Clausius introduce il concetto di “valore di equivalenza di una trasformazione”; tale valore è positivo per le trasformazioni spontanee, negativo per quelle non spontanee e nullo per un ciclo reversibile di trasformazioni.

Nel 1857 Clausius contribuisce al perfezionamento della teoria cinetica dei gas, introducendo i gradi di libertà molecolari (traslazionale, rotazionale e vibrazionale) e il concetto di cammino libero medio.

Nel 1865 introduce il concetto di entropia.

B.2.8 William Thomson, lord Kelvin (1824–1907)

Nato a Belfast, studia Fisica e Matematica a Glasgow e a Cambridge, per divenire professore a Glasgow. Ha dato contributi rilevanti nei campi dell'elettricità e della termodinamica, dal punto di vista sia teorico che applicativo (nella seconda metà dell'800 si occupa attivamente del problema del cavo telegrafico transatlantico).

Nel 1847 Thomson legge il lavoro originale di Carnot e assiste ad una conferenza di Joule. È colpito dalle ipotesi di Joule, ma continua per un po' a lavorare nell'ambito della teoria del calorico seguendo la linea di Carnot-Clapeyron.

Nel 1848 introduce la temperatura termodinamica assoluta, basandosi sulla teoria di Carnot e sulla conservazione del calorico; T è definita in funzione del rendimento di una macchina termica reversibile.

Nel 1849 scrive il “Resoconto della teoria di Carnot”, in cui pone in evidenza la difficoltà di conciliare i punti di vista di Joule (interconvertibilità di calore e lavoro) e di Carnot (diversa qualità del calore disponibile a temperature diverse).

Nel 1851 Thomson, nella “Teoria dinamica del calore”, enuncia esplicitamente i due principi della termodinamica, attribuendoli rispettivamente a Joule e a Carnot + Clausius (1850). Il secondo principio è riformulato nella forma nota come postulato di Kelvin. Inizia una collaborazione con Joule, per lo più epistolare con Joule, che esegue esperimenti, mentre Thomson li interpreta. Particolarmente importante è la scoperta dell'effetto Joule-Thomson.

Nel 1854 Thomson propone una nuova definizione di temperatura termodinamica assoluta, basato ora sui principi della termodinamica.

B.2.9 James Clerk Maxwell (1831–1879)

Nato a Edimburgo (Scozia), studia all'Università di Edimburgo e al Trinity College di Cambridge, dove si laurea nel 1854. Dal 1856 al 1865 insegna, prima all'Università di Aberdeen, poi al King's College di Londra. Dal 1865 al 1871 si ritira nella sua tenuta di Glenlair in Scozia. Nel 1871 diviene il primo Cavendish Professor di Fisica, all'università di Cambridge. Muore a Cambridge nel 1879.

Maxwell è principalmente noto per il fondamentale contributo dato alla sistemazione dell'elettromagnetismo. Le equazioni di Maxwell per i campi elettrico e magnetico furono presentate alla Royal Society nel 1864.

Per quanto riguarda la termodinamica, Maxwell si occupa della teoria cinetica dei gas, e formula nel 1866, indipendentemente da Boltzmann, la distribuzione ora nota come Maxwell-Boltzmann.

Nel 1871 scrive un manuale di termodinamica, “La teoria del calore”.

B.2.10 Ludwig Boltzmann (1844–1906)

Nato a Vienna, studia Fisica all'Università di Vienna dove ottiene il dottorato nel 1866. Nel 1869 ha la cattedra di Fisica a Graz, nel 1873 ha la cattedra di Matematica a Vienna, nel 1887 diviene

rettore a Graz. Ha la cattedra di Fisica teorica a Monaco (1890), a Vienna (1893), a Lipsia (1900). Nel 1906 muore suicida a Duino (Trieste).

Boltzmann ha dato un impulso fondamentale alla teoria cinetica e alla meccanica statistica (contemporaneamente e indipendentemente da J. W. Gibbs). Tra i suoi contributi principali: l'interpretazione probabilistica del secondo principio della termodinamica, la relazione tra entropia e numero di microstati, l'equazione (di Boltzmann) che descrive la dinamica dei gas ideali.

B.2.11 Josiah Willard Gibbs (1839–1903)

Nato a New Haven (USA) nel 1839, consegue il PhD in ingegneria a Yale nel 1863. Spende poi tre anni in Europa, a Parigi, Berlino e Heidelberg. Dal 1871 alla morte nel 1903 è professore di matematica fisica all'Università di Yale. Nonostante il relativo isolamento in cui ha lavorato, può essere considerato uno dei più eminenti scienziati di tutti i tempi.

Insieme con Maxwell e Boltzmann è uno dei fondatori della meccanica statistica: i concetti di spazio delle fasi e di insiemi microcanonico, canonico e gran canonico, da lui introdotti, hanno consentito una formulazione generale delle proprietà statistiche dei sistemi.

Nella termodinamica macroscopica, Gibbs ha introdotto il concetto di potenziale chimico, ha combinato energia ed entropia nell'equazione che porta il suo nome, con il meccanismo della trasformata di Legendre ha definito i concetti di entalpia e di energie libere. Ha introdotto la regola delle fasi e dato vigorosi contributi alla comprensione di vari fenomeni di trasporto.

Da non dimenticare i contributi di Gibbs allo sviluppo dell'analisi vettoriale e dell'ottica fisica.

Appendice C

Bibliografia essenziale

Termodinamica macroscopica dell'equilibrio

- L. Tisza *Generalized thermodynamics*, MIT Press (1977), ISBN 0-262-70017-4.
- E.A. Guggenheim: *Thermodynamics, an advanced treatment for Chemists and Physicists*, North Holland (1985).
- D. Sivoukhine: *Cours de Physique Générale. II. Thermodynamique et Physique Moléculaire*, MIR (1986) (in francese).
- Mark W. Zemansky: *Heat and Thermodynamics*, MacGraw Hill (varie edizioni in inglese, l'ultima del 1996). In italiano: *Calore e termodinamica*, Zanichelli, ISBN 978-8808-01294-4
- M.M. Abbott, H.C. Van Ness: *Termodinamica*, MacGraw Hill (collana Schaum).
- H.B. Callen: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, MacGraw Hill (Wiley, 2nd. ed., 1985).
- A. L. Wasserman: *Thermal Physics: concepts and practice*, Cambridge University Press (2012).

Termodinamica statistica

- R. C. Tolman: *The principles of Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press (1938), reprinted by Dover (1979), ISBN 978-0-486-63896-6
- L.D. Landau e E.V. Lifshitz: *Fisica teorica. V. Fisica statistica*, Ediz. italiana: Editori Riuniti (2010), ISBN 978-8864732060
- E.A. Guggenheim: *Thermodynamics*, North-Holland (1967), Chapter 2: Digression on statistical thermodynamics.
- F. Reif: *Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill (1988), ISBN 0-07-Y85615-X
- L. E. Reichl: *A Modern Course in Statistical Physics*, Edward Arnold Ltd (1980), ISBN 0-7131-35174
- W. G. V. Rosser: *An introduction to statistical physics*, Ellis Horwood (1982)
- P.W. Atkins: *Chimica fisica*, Zanichelli (1985), Capitoli 20 e 21: La termodinamica statistica, i concetti e il meccanismo.
- H. B. Callen: *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Jhn Wiley & Sons (1985), Part II: Statistical mechanics

- M. Leontovitch: *Introduction à la thermodynamique. Physique statistique*, Editions MIR (1986) (in francese)
- K. Krane: *Modern physics*, John Wiley & Sons (1996), Chapter 10: Statistical physics.

Magnetismo e basse temperature

- Mark W. Zemansky: *Heat and Thermodynamics*, MacGraw Hill (varie edizioni in inglese, l'ultima del 1996). In italiano: *Calore e termodinamica*, Zanichelli, ISBN 978-8808-01294-4
- V.V. Sychev: *Complex thermodynamic systems*, MIR publishers Moskow (1981)

Equilibri e transizioni di fase

- H.E. Stanley: *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford Univ. Press (1971).
- S. Carrà: *Struttura e stabilità: introduzione alla termodinamica dei materiali*, EST Mondadori (1978.)
- L.D. Landau e E.V. Lifshitz: *Fisica teorica. V. Fisica statistica*, Ediz. italiana: Editori Riuniti (2010), ISBN 978-8864732060, Capitoli 8 e 14.
- H. B. Callen: *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, John Wiley & Sons (1985), Chapters 9 and 10.
- J. Zarzycki: *Les verres et l'état vitreux*, Masson (1982) (in francese)

Termodinamica dei processi irreversibili

- I. Prigogine: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, John Wiley & Sons (1968) In italiano: *Introduzione alla termodinamica dei processi irreversibili*, Leonardo Edizioni Scientifiche (1971)
- S. R. de Groot, P. Mazur: *Non-equilibrium thermodynamics*, Dover Publications (1984)

Storia della Termodinamica

- Ingo Müller: *A History of Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007, ISBN 3-540-64226-0

Indice analitico

- Accoppiamento di processi irreversibili, 351, 361
- Acqua
- calore specifico, 115
 - compressibilità, 117
 - equilibrio liquido–vapore, 301
 - espansione adiabatica, 134
 - espansione isoterma, 132
 - espansione termica, 118–120
- Affinità di una reazione chimica, 155
- Aperto, sistema termodinamico, 4
- Assoluta, temperatura termodinamica, 39
- Bilancio energetico, 71
- Bose-Einstein, 211
- Bose-Einstein, statistica, 221
- Bosoni, 208, 221
- Calcolo dei microstati, 180
- Calore, 19, 20, 199
- Calore di reazione, 154
- Calore latente, 285
- di condensazione, 300
 - di vaporizzazione, 300
- Calore specifico
- acqua, 115, 121
 - gas biatomici, 398
 - gas ideale biatomico, 113
 - gas ideale monoatomico, 112
 - NaCl, 121
 - solidi cristallini metallici, 114
 - solidi cristallini non metallici, 114
 - vetri, 115
- Calori specifici, 111, 112
- Camera a bolle, 308
- Camera a nebbia, 307
- Campo di gravità, lavoro del, 25
- Campo medio, teoria di, 314
- Canonica, distribuzione, 187, 190
- Canonico, insieme statistico, 171
- Canonico, insieme statistico, 187
- Capacità termica, 197
- Capacità termiche, 111, 120, 122
- sistemi magnetici, 231
- Carnot
- ciclo di, 38
 - teorema di, 38, 39
- Carnot, ciclo, 134
- Chiuso, sistema termodinamico, 4
- Ciclo di Carnot, 38, 134
- magnetico, 236
- Classificazione delle transizioni di fase, 290
- Classificazioni della Termodinamica, 11
- Clausius
- disuguaglianza di, 49
 - enunciato del Secondo Principio, 37
 - teorema di, 43, 45
- Clausius–Clapeyron
- equazione di, 288, 300
- Coefficiente
- di espansione termica, 117
 - di Joule, 136
 - di Joule-Thomson, 138
- Compositi, sistemi, 59
- Compressibilità, 116
- gas ideale, 117
 - liquidi, 117
 - solidi cristallini, 117
- Compressione adiabatica reversibile, 133, 205
- Compressione isoterma reversibile, 131, 205
- Condensazione, 306
- Condensazione del vapore atmosferico, 306
- Condizione di equilibrio, 68, 71
- per le reazioni chimiche, 153
- Conducibilità elettrica, 371
- Conducibilità termica, 371
- Conduzione termica, 363
- Conservazione dell'energia, 6, 21
- Coordinate termodinamiche, 4, 57
- estensive, 57
 - intensive, 65
 - magnetiche, 226
- Criogenia, 255
- Cristallo di Einstein, 181, 216
- Criteri di evoluzione, 11
- Criterio di evoluzione, 62, 343
- Curie, principio di, 361
- Curva di coesistenza
- liquido–vapore, 299
- Curve di coesistenza, 272, 288
- Degrado dell'energia, 51
- Diagrammi di fase temperatura–pressione, 272

- acqua, 273
- azoto, 273
- biossido di carbonio, 273
- Diamagnetiche, sostanze, 229, 234, 235
- Diamante
 - calore specifico, 114
- Diffrazione dei raggi X, 333
- Disomogeneo, sistema termodinamico, 4
- Distinguibilità e indistinguibilità, 207
- Distribuzione
 - canonica, 187, 190
 - densità degli stati, 193
 - parametro β , 191
 - parametro β e temperatura, 192
 - probabilità della, 192
 - temperatura, 201
 - metodo di Boltzmann-Planck, 188
 - di Bose-Einstein, 213, 221
 - di Fermi-Dirac, 213, 221
 - di Maxwell-Boltzmann, 213
 - di particella singola, 212
 - particelle indistinguibili, limite classico, 213
 - di Maxwell-Boltzmann, 214
- Disuguaglianza di Clausius, 49
- Ebollizione, 306, 307
- Effetti termoelettrici, 367
 - coefficienti cinetici, 373
- Effetto Fourier, 368
- Effetto Joule, 368
- Effetto Joule-Thomson, 138, 257
- Effetto Joule: espansione libera, 136
- Effetto magnetoelastico, 237
- Effetto magnetostrittivo, 236
- Effetto Peltier, 374
- Effetto Seebeck, 372
- Effetto Thomson, 374
- Efficienza massima di un frigorifero, 42
- Energia, 6
 - conservazione locale, 353
 - degrado dell', 51
 - di un sistema paramagnetico, 250
 - rappresentazione dell', 62, 71
 - fluttuazioni, 196
 - fluttuazioni e capacità termica, 197
- Energia interna, 19, 20, 57, 92, 195, 197, 202
 - in Meccanica, 23
- Energia libera
 - di Gibbs, 85, 104, 124, 204
 - di Helmholtz, 85, 101, 203
- Energia media, 197
- Energia media statistica, 195
- Energia potenziale magnetica, 241
- Entalpia, 85, 97, 204
- Entalpia di vaporizzazione, 300
- Entalpia magnetica, 227, 248, 268
- Entropia, 43, 47, 61, 177, 198, 203
 - di un sistema paramagnetico, 250
 - e calore, 48
 - e processi reversibili, 47
 - flusso, 343
 - legge di aumento dell', 50
 - produzione, 343, 344, 347
 - produzione locale, 354, 355
 - rappresentazione dell', 62, 66
 - variazione locale, 343
 - variazioni dell', 66, 342
- Entropia, definizione di Boltzmann, 177
- Equazione di Clausius–Clapeyron, 300
- equazione di Clausius–Clapeyron, 288
- Equazione di continuità, 353, 377
- Equazione di stato, 74
 - calorica, 21, 77
 - termica, 17, 20, 77
- Equazione fondamentale, 61, 71
- Equazioni fondamentali
 - alternative, 81
 - magnetiche, 226
 - omogeneità, 75
 - proprietà, 74
- Equilibri di fase, 283
- Equilibri sol-liq-vap, 272
- Equilibrio
 - liquido–vapore, 290, 299
 - solido–liquido, 289
- Equilibrio chimico, 8, 70, 105, 141
 - stabilità, 157
- Equilibrio di fase, 108
- Equilibrio locale, 343
- Equilibrio meccanico, 7, 69
- Equilibrio termico, 8, 13, 68, 73
- Equilibrio termodinamico, 8, 59
 - condizione di, 68, 71
 - e coordinate intensive, 68
 - stabilità, 126
- Equipartizione classica dell'energia, 398
- Ergodico, problema, 172
- Espansione adiabatica, 256
- Espansione termica, 117
 - acqua, 119
 - ed entropia, 120
 - funzione di Grüneisen, 123
 - gas ideale, 118
 - lineare, 118
 - negativa, 119
 - solidi cristallini, 118
- Espansione termica negativa, 119
- Esponenti critici, 292, 310

- Estensive, coordinate termodinamiche, 57
- Eulero, relazioni di, 75, 86
- Eutettico, 327
- Evoluzione dei microstati, 184
- Evoluzione, criterio di, 62, 343
- Fase
 - equilibrio di, 283
- Fase, equilibrio di, 108
- Fasi, 271
- Fasi metastabili, 276
- Fasi solide, 275
 - acqua, 276
 - carbonio, 276
 - stagno, 276
- Fenomeni termoelettrici, 367
- Fermi-Dirac, 212
- Fermi-Dirac, statistica, 221
- Fermioni, 209, 221
- Fluidi criogenici, 255
- Flussi termodinamici, 357
- Flusso di entropia, 381
- Flusso generalizzato, 352
- Flusso termodinamico, 343, 352
- flusso termodinamico, 347
- Fluttuazioni, 9, 311, 364
 - dell'energia, 196
- Fononi, 221
- Forza generalizzata, 355
- forza generalizzata, 347
- Forza termodinamica, 343, 355
- forza termodinamica, 347
- Forze e flussi generalizzati
 - coefficienti cinetici di accoppiamento, 359
- Forze e flussi termodinamici
 - accoppiamenti, 358
 - coniugati, 358
 - relazioni fenomenologiche, 358
 - sistemi equivalenti, 358
- Forze termodinamiche, 357
- Fotoni, 221
- Fourier, effetto, 368
- Freccia del tempo, 53
- Frigoriferi
 - efficienza massima, 42
 - macchine cicliche, 36
- Fugacità, 143
- Funzione
 - di Gibbs, 85, 104, 283
 - di Gibbs magnetica, 227
 - di Helmholtz, 85, 101
- Funzione di partizione
 - canonica, 191, 202, 214
 - di un sistema a due livelli, 244
 - molecolare, 214
- Funzioni
 - di Massieu, 86
- Funzioni risposta, 111
 - e funzione di Gibbs, 124
 - magnetiche, 228
 - relazioni tra le, 120
- Gas biatomici
 - calore specifico, 398
 - energia rotazionale, 399
 - energia vibrazionale, 401
 - statistica, 397
- Gas di Van der Waals
 - effetto Joule, 136
- Gas ideale, 16, 21, 77
 - calore specifico, 112
 - compressibilità, 117
 - compressione adiabatica, 133
 - energia interna, 142
 - entalpia, 142
 - entropia, 143
 - equazione fondamentale, 78
 - equazioni di stato, 77
 - espansione isoterma, 132
 - espansione termica, 118, 120
 - potenziale chimico, 78, 141, 143
 - statistica, 217
- Gas ideale monoatomico
 - statistica, 393
- Gas ideali
 - calori specifici, 388
 - costante di equilibrio, 154
 - energia interna, 388
 - miscele, 144
 - proprietà termodinamiche, 387
 - statistica, 393
 - trasformazioni termodinamiche, 388
- Gauss
 - teorema di, 353
- Gibbs
 - energia libera di, 124, 283
 - funzione di, 104, 283
 - paradosso di, 146, 220
 - regola delle fasi, 286
 - spazio di, 59
 - teorema di, 144
- Gibbs, energia libera di, 85, 204
- Gibbs-Duhem, relazioni di, 76
- Ginzburg-Landau, teoria di, 295
- Grüneisen, funzione di, 123
- Grado di avanzamento di una reazione chimica, 152
- Gran canonico, potenziale, 85, 108

- Grancanonico, insieme statistico, 171
 Grandezze molari, 76
 Helmholtz, energia libera di, 85, 203
 Helmholtz, funzione di, 101
 Identità matematiche, 88
 Insieme statistico, 168, 171
 canonico, 171
 grancanonico, 171
 microcanonico, 171, 173
 canonico, 187
 Intensive, coordinate, 65
 Irreversibili, processi, 70
 Irreversibilità, 10, 38
 Isolato, sistema termodinamico, 4
 Isoterme di Van der Waals, 314
 e funzione di Gibbs, 315
 Joule, effetto, 368
 Joule-Thomson, effetto, 257
 Kelvin, enunciato del Secondo Principio, 37
 Lavoro, 19, 24, 199
 adiabatico, 19
 del campo di gravità, 25
 di compressione, 24
 di magnetizzazione, 28, 31, 225
 di polarizzazione, 32
 generalizzato, 25
 Le Chatelier, principio di, 126
 Lega rame-zinco, 328
 Legendre
 trasformate, 81
 trasformate in più dimensioni, 84
 trasformate in una dimensione, 82
 trasformate termodinamiche, 84
 Legge degli stati corrispondenti, 317
 Lennard-Jones, potenziale di, 312
 Liquido surriscaldato, 308
 Macchine frigorifere
 cicliche, 36
 efficienza massima, 42
 Magnetismo atomico, 239
 Magnetizzazione
 adiabatica, 235, 252
 di un sistema a due livelli, 245
 isoterma, 233, 234, 253
 Magnetizzazione, lavoro di, 28
 Magnetone di Bohr, 239
 Magnetone nucleare, 240
 Massieu, funzioni di, 86
 Master equation, 185
 Matrice densità, 165
 Matrice densità statistica, 170
 Maxwell, relazioni di, 87
 Maxwell-Boltzmann, 211
 Maxwell-Boltzmann, distribuzione, 214
 MgO
 calore specifico, 114
 Microcanonico, insieme statistico, 171, 173
 Microstati, 163, 166, 173
 calcolo dei, 180, 211
 di un cristallo di Einstein, 181
 di un gas diluito, 180
 di un sistema a due livelli, 183
 evoluzione dei, 184
 probabilità dei, 174
 Miscele di gas ideali, 144
 potenziale chimico, 148
 Miscele fluide, 294
 Modello cinetico
 distribuzioni di velocità ed energia, 391
 Modulo di volume, 116
 Molari, grandezze, 76
 Momento magnetico
 degli elettroni, 239
 dei nucleoni, 240
 Motori termici
 rendimento, 36
 rendimento massimo, 41
 Motori termici ciclici, 35
 NaCl
 calore specifico, 114
 compressibilità, 117
 espansione adiabatica, 134
 espansione isoterma, 133
 espansione termica, 118
 funzione di Grüneisen, 124
 Omogeneità delle equazioni fondamentali, 75, 86
 Omogeneo, sistema termodinamico, 4
 Onsager, relazioni di, 362
 Operazioni termodinamiche, 60
 Ottone, 328
 Paradosso di Gibbs, 146, 220
 Paramagnetiche, sostanze, 229, 234, 235
 paramagnetiche, sostanze, 236
 Parametri d'ordine, 291, 310
 Pareti
 adiabatiche, 13
 diatermiche, 13
 non restrittive, 59
 restrittive, 59
 Particelle identiche
 distinguibili, 208
 indistinguibili di spin intero, 208

- indistinguibili di spin semintero, 209
- indistinguibili, limite classico, 212
- Peltier, effetto, 374
- Polarizzazione elettrica, lavoro di, 32
- Polimorfismo, 276
- Pompe di calore, 36
 - prestazione massima, 42
- Postulato dell'equiprobabilità, 175
- Postulato I, 59
- Postulato II, 61
- Postulato III, 62
- Potenziale chimico, 67, 86, 283
 - del gas ideale, 141
 - e trasporto di materia, 149
 - miscele di gas ideali, 148
- Potenziale elettro-chimico, 349
- Potenziale gran canonico, 85, 108
- Potenziali termodinamici, 91
- Pressione di vapore saturo, 299
- Prestazione massima di una pompa di calore, 42
- Primo Principio, 19
 - espressione locale, 353
- Principio di Curie, 361
- Principio di Le Chatelier, 126
- Principio Primo, 19
- Principio Secondo, 35
- Principio Terzo, 259
- Principio Zero, 13
- Probabilità dei microstati, 174
- Problema ergodico, 172
- Processi
 - irreversibili, 70
 - irreversibili accoppiati, 361
- Processi termodinamici, 59, 131, 176
 - virtuali, 67
- Produzione di entropia
 - sistemi continui, 352
 - sistemi discreti, 347
- Proprietà termometriche, 15
- Punti tripli, 272
- Punto di rugiada, 303
- Rame
 - calore specifico, 114
- Rappresentazione
 - dell'energia, 62, 65, 71, 293
 - dell'entropia, 62, 65, 66, 293
- Reazioni chimiche, 106, 151
 - accoppiate, 351
 - affinità, 350
 - affinità, 155
 - calore di reazione, 154
 - condizione di equilibrio, 153
 - criterio di evoluzione, 152
 - fattore di scala, 151
 - grado di avanzamento, 152, 350
 - nomenclatura, 151
 - produzione di entropia, 350
 - stazionarie, 380
 - velocità di reazione, 350
- Regola delle fasi di Gibbs, 286, 321, 322
- Relazioni
 - di Eulero, 75, 86
 - di Gibbs-Duhem, 76
 - di Maxwell, 87
 - di Maxwell magnetiche, 228
- Relazioni di Onsager, 362, 370
 - dimostrazione, 364
- Rendimento
 - di un motore termico, 36
 - del ciclo di Carnot, 39
 - massimo dei motori termici, 41
- Reversibilità, 10
- Reversibilità e irreversibilità, 178
- Rilassamento, tempo di, 175
- Sale paramagnetico, 243, 249, 258
- Secondo Principio, 35
 - enunciato di Clausius, 37
 - enunciato di Kelvin, 37
- Seebeck, effetto, 372
- Semiconduttori amorfi, 333
- Silice
 - calore specifico, 116
- Simmetria, 292
- Sistema magnetico a due livelli, 243
 - capacità termica, 248
 - energia magnetica ed energia interna, 248
 - energia potenziale, 246
 - entalpia magnetica, 248
 - entropia, 247
 - funzione di partizione, 246
- Sistemi
 - con un componente, 76
- Sistemi a due livelli, 183
- Sistemi a molti componenti, 321
- Sistemi a più componenti, 281
 - miscele fluide binarie, 281
- Sistemi fuori equilibrio, 276
- Sistemi magnetici, 225
 - capacità termica, 231
- Sistemi termodinamici, 3
 - aperti, 4, 150, 351
 - chiusi, 4, 347, 349
 - compositi, 59
 - dieletrici, 32
 - disomogenei, 4
 - isolati, 4, 347

- magnetici, 28
 - omogenei, 4
- Smagnetizzazione adiabatica, 258
- Solidi cristallini, 329
 - calore specifico, 114
- Solidi non cristallini, 329
- Soluzioni solide, 324
- Sostanze termometriche, 15
- Sotto-sistemi, 59
- Spazio delle fasi, 163
- Spazio delle fasi, densità, 169
- Spazio di Gibbs, 59
- Stabilità
 - chimica, 127
 - dell'equilibrio chimico, 157
 - dell'equilibrio termodinamico, 126
 - e transizioni di fase, 293
 - meccanica, 127
 - stati stazionari di non-equilibrio, 382
 - termica, 126
- Stati di aggregazione della materia, 272
- Stati stazionari di non-equilibrio, 344, 356, 377
 - flusso di entropia, 381
 - minima produzione di entropia, 379
 - stabilità, 382
- Statistica
 - dei sistemi paramagnetici, 239
 - dei sistemi termodinamici, 195
 - delle particelle, 207
 - di Bose-Einstein, 221
 - di Fermi-Dirac, 221
 - di un sistema a due livelli, 243
 - di Maxwell-Boltzmann, 214
- Suscettività magnetica, 228
- Temperatura, 13, 14
 - del termometro a gas, 16
 - empirica, 15
 - massima di inversione, 139
 - termodinamica assoluta, 16
 - di inversione, 139
 - termodinamica assoluta, 39
- Temperatura di rugiada, 303
- Temperatura ed entropia, 206
- Temperature negative, 265
- Tempo di rilassamento, 13, 175
- Tempo, freccia del, 53
- Tensione superficiale, 303
- Teorema
 - di Carnot, 39
 - di Clausius, 43, 45
 - di Clausius, dimostrazione, 45
- Teorema **H** di Boltzmann, 186
- Teorema di Carnot, 38
- Teorema di Clausius, 43
- Teorema di Gibbs, 144
- Termocoppia, 372
- Termodinamica
 - dei processi irreversibili, 341
 - di un sistema a due livelli, 245
- Termodinamica statistica, 161
- Termoelettrici, effetti, 367
- Termometro a gas, 16
- Terzo Principio, 259
- Thomson, effetto, 374
- Transizione critica dei fluidi e fluttuazioni, 311
- Transizione critica liquido-vapore, 308
- Transizione critica nei fluidi, 274
- Transizione di fase
 - ferroelettrica, 280
 - ferromagnetica, 280
 - ordine-disordine in CuZn, 279
 - superfluida dell'elio, 278
 - superionica, 278
- Transizione vetrosa, 329
 - fenomenologia, 334
 - intervallo di, 336
 - termodinamica, 336
- Transizioni di fase, 274
 - classificazione, 290
 - continue, 291, 295
 - del primo ordine, 290, 295
- Trasformate di Legendre, 81
 - in più dimensioni, 84
 - in Termodinamica, 84
 - in una dimensione, 82
- Trasformazioni
 - quasi-statiche, 9
- Trasformazioni termodinamiche, 9
- Umidità assoluta e relativa, 303
- Van der Waals
 - derivazione statistica dell'equazione, 313
 - equazione di stato, 312
 - forze di, 311
 - isoterme, 314
 - legge degli stati corrispondenti, 317
 - teoria di, 311
 - teoria di campo medio, 314
 - termodinamica del gas, 317
 - transizione critica dei fluidi, 316
- Vapore saturo, 299
- Vapore soprasaturo, 307
- Variazioni dell'entropia, 66
- Vetri, 331
 - calore specifico, 115
 - di ossidi, 331
 - metallici, 332

Vincoli, [59](#)

Virtuali, processi termodinamici, [67](#)