

NINO ZANGHÌ

MANUALETTO DI TERMODINAMICA

DIPARTIMENTO DI FISICA
UNIVERSITÀ DI GENOVA

Indice

1	Il primo postulato della termodinamica	1
1.1	La natura della termodinamica	1
1.2	Simmetria e leggi di conservazione	2
1.3	Generalizzazione della prima legge	3
1.4	Stati di equilibrio	4
1.5	Primo postulato della termodinamica	5
1.6	Sistemi semplici	5
1.7	Pareti, Sistemi composti e vincoli	6
1.8	Sviluppo storico del concetto di energia	8
2	Trasformazioni termodinamiche, lavoro e calore	11
2.1	Trasformazioni reversibili e irreversibili	11
2.2	Lavoro meccanico	12
2.3	Misurabilità dell'energia interna	13
2.4	Definizione di calore	13
2.5	Calore e lavoro dipendono dalla trasformazione	13
2.6	Sorgenti di calore e lavoro	14
2.7	Trasformazioni quasi-statiche	14
2.8	Formulazione differenziale della prima legge	15
2.9	Calore e lavoro come forme differenziali non esatte	16
3	Il secondo postulato della termodinamica	17
3.1	Entropia	17
3.2	Il secondo postulato della termodinamica	18
3.3	Il problema fondamentale della termodinamica	19
3.4	Legge di aumento dell'entropia	21
3.5	Sviluppo storico del concetto di entropia	21
3.6	Il terzo postulato della termodinamica	23
4	L'equazione fondamentale della termodinamica	25
4.1	Relazione fondamentale	25
4.2	Principio di minimo per l'energia interna	26
4.3	Temperatura	27
4.4	Equazione fondamentale di Gibbs	29
4.5	Pressione	30

4.6	Potenziale chimico	31
4.7	Equazioni di stato	33
5	Proprietà generali di entropia ed energia	35
5.1	Omogeneità dell'entropia	35
5.2	Equazione di Gibbs-Duhem	36
5.3	Entropia ed energia di fluidi semplici	37
5.4	Stabilità termodinamica e concavità dell'entropia	40
5.5	Stabilità termodinamica e convessità dell'energia	42
6	Lavoro massimo e macchine termiche	43
6.1	Interazione termica con un bagno di calore	43
6.2	Macchine termiche	44
6.3	Lavoro massimo in trasformazioni cicliche	44
6.4	Lavoro massimo in processi arbitrari	46
6.5	Significato termodinamico del lavoro minimo	47
6.6	Sistema in interazione con bagni generali	48
7	Disponibilità e potenziali termodinamici	51
7.1	Disponibilità e condizioni di equilibrio	51
7.2	Potenziale di Helmholtz	53
7.3	Potenziale di Gibbs	55
7.4	Entalpia e potenziale di Landau	58
7.5	Vincoli esterni ed interni	59
8	Trasformate di Legendre	61
8.1	Trasformata di Legendre di funzioni lisce	61
8.2	Trasformata di Legendre-Fenchel	64
8.3	Trasformata di Legendre di funzioni concave	65
8.4	Estensione a più variabili	65
9	Potenziali termodinamici come trasformate di Legendre	67
9.1	Potenziali termodinamici e trasformate di Legendre . . .	67
9.2	Relazioni di Maxwell	70
9.3	Funzioni di Massieu	70
10	Conseguenze fisiche della stabilità	73
10.1	Condizioni locali di convessità	73
10.2	Conseguenze fisiche della stabilità termodinamica	74
11	Sistemi particolari	77
11.1	Fluido ideale di van der Waals	77
11.2	Radiazione elettromagnetica	79
11.3	Fili, pellicole e altri sistemi	80
11.4	Tensione superficiale	81

12 Sistemi elettrici e magnetici	83
12.1 Lavoro magnetico	83
12.2 Equazione di Gibbs per un materiale magnetico	86
12.3 Equazione di Curie	88
13 Transizioni di fase	89
13.1 Generalità sulle transizioni di fase	89
13.2 Punti critici	90
13.3 Simmetria	90
13.4 Transizioni di fase del primo ordine	90
13.5 Equazione di Clapeyron	91
13.6 Un modello meccanico semplice per le transizioni di fase	91
Appendici	95
A Funzioni convesse e trasformata di Legendre	97

1

Il primo postulato della termodinamica

Indice

1.1	La natura della termodinamica	1
1.2	Simmetria e leggi di conservazione	2
1.3	Generalizzazione della prima legge	3
1.4	Stati di equilibrio	4
1.5	Primo postulato della termodinamica	5
1.6	Sistemi semplici	5
1.7	Pareti, Sistemi composti e vincoli	6
1.8	Sviluppo storico del concetto di energia	8

In questo capitolo trattiamo la prima legge della termodinamica, alla base della quale stanno le nozioni di energia interna e equilibrio termodinamico.

Ancoreremo la prima nozione al teorema generale che collega simmetrie e leggi di conservazione e la seconda al fatto empirico che i sistemi fisici macroscopici tendono verso stati indipendenti dal tempo descritti da un piccolo numero di variabili macroscopiche.

1.1 *La natura della termodinamica*

Il processo storico che portò alla scoperta delle leggi della termodinamica passò attraverso molti tentativi ed errori, per un periodo di circa mezzo secolo. Esso culminò con la scoperta fatta dal fisico tedesco Rudolf Clausius delle funzioni di stato *energia* ed *entropia*. Nel 1865 Clausius riassunse così le sue scoperte:

Per ora mi limito ad annunciare, come risultato del mio argomento, che se noi pensiamo che quella quantità che io, in riferimento ad un solo corpo, ho chiamato entropia, sia stata elaborata in modo coerente e tenendo conto di tutte le circostanze e che essa sia applicata a tutto l'universo; se la usiamo insieme all'altro più semplice concetto di energia; ebbene, allora possiamo esprimere in forma semplice le leggi fondamentali dell'universo che corrispondono alle due leggi fondamentali della teoria del calore: 1. L'energia dell'universo è costante. 2. L'entropia dell'universo tende ad un massimo.

In questa parte presentiamo le leggi della termodinamica e delle loro conseguenze più rilevanti seguendo l'approccio di Herbert Callen.

Nell'introduzione al suo libro, Herbert Callen confronta la termodinamica con altre teorie fisiche, come la meccanica o l'elettromagnetismo e sostiene che la termodinamica è molto diversa. Essa non governa una classe definita di sistemi fisici né introduce nuove leggi fondamentali analoghe alle equazioni di Newton o di Maxwell. In contrasto con la specificità della meccanica e dell'elettromagnetismo, il marchio di fabbrica della termodinamica è la generalità. Generalità nel senso che la termodinamica si applica a tutti i tipi di sistemi — un sistema termodinamico è qualsiasi aggregato di materia o radiazione abbastanza grande da essere descritto da parametri macroscopici senza riferimento ai singoli costituenti atomici o subatomici. Generalità nel senso che la termodinamica non predice valori numerici specifici per le quantità osservabili, ma fissa dei limiti (spesso sotto forma di disuguaglianze) sui processi fisici consentiti, e stabilisce relazioni tra proprietà apparentemente non correlate. Mentre la termodinamica non è basata su una nuova e particolare legge di natura, essa riflette piuttosto una comunanza o una caratteristica universale di tutte le leggi. Scrive Callen:

La termodinamica è lo studio delle restrizioni sulle possibili proprietà della materia che derivano dalle proprietà di simmetria delle leggi fondamentali della fisica.

SIMMETRIA DELLE LEGGI Si dice che una legge della fisica è simmetrica per una trasformazione di simmetria se la forma funzionale della legge è invariante rispetto alla trasformazione. Ad esempio, la legge della dinamica di Newton,

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{r})$$

è simmetrica rispetto all'inversione temporale $t \rightarrow t' = -t$ per un sistema in cui la forza è funzione della sola posizione.

1.2 Simmetria e leggi di conservazione

Eugene Wigner (1902-1995) ha suggerito che il rapporto tra proprietà di simmetria e le leggi di natura è strettamente analogo alla relazione tra leggi di natura e singoli eventi: i principi di simmetria, secondo Wigner, forniscono una struttura o coerenza alle leggi della natura, così come le leggi della natura forniscono una struttura o coerenza all'insieme degli eventi.

H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, II edizione, John Wiley & Sons (1985).

Una conseguenza fisica di vasta portata della simmetria è formulata nel *teorema di Noether*. Il teorema asserisce che *ogni simmetria continua del comportamento dinamico di un sistema* (cioè, dell'equazione dinamica e del potenziale meccanico) *implica una legge di conservazione per quel sistema*.

Di enorme significato per la termodinamica è la simmetria delle leggi dinamiche per traslazione temporale. Cioè, le leggi dinamiche fondamentali della fisica (come la legge di Newton, le equazioni di Maxwell, e l'equazione di Schrödinger) sono lasciate invariate dalla trasformazione $t \rightarrow t' = t + \tau$ (cioè, da uno spostamento dell'origine della scala di tempo). Se il potenziale esterno è indipendente dal tempo, il teorema di Noether predice l'esistenza di una quantità conservata. La quantità conservata viene chiamata energia. Comprendendo un sistema macroscopico come un agglomerato di un enorme numero di elettroni e nuclei, che interagiscono tra loro mediante forze a cui si applica il principio di conservazione dell'energia, possiamo concludere che:

I sistemi macroscopici hanno energie definite e precise, con un principio di conservazione definito.

Accettiamo così l'esistenza per un sistema termodinamico di una funzione di stato energia come la manifestazione macroscopica di una legge di conservazione microscopica, verificata sperimentalmente con estrema precisione. L'esistenza di una tale funzione è il contenuto della *prima legge della termodinamica*, che solitamente è enunciata nel seguente modo.

Per ogni sistema esiste una funzione di stato, detta energia interna che è costante per un sistema isolato e in quiete.

Solo differenze di energia, invece che valori assoluti della energia, hanno significato fisico, sia a livello atomico o in sistemi macroscopici. È convenzionale pertanto adottare un qualche particolare stato di un sistema come stato di riferimento, l'energia interna del quale è arbitrariamente assunta come zero. L'energia di un sistema in qualsiasi altro stato, rispetto all'energia della sistema nello stato di riferimento, viene quindi chiamato *l'energia interna termodinamica* del sistema in quello stato e denotata con U . Come il volume V e il numero di molecole N , l'energia interna U è un parametro termodinamico estensivo.

1.3 Generalizzazione della prima legge

Nell'ancorare la prima legge della termodinamica alla simmetria per traslazione temporale delle leggi fisiche fondamentali, apriamo immediatamente la porta ad una sua naturale generalizzazione.

Esemplificazione del teorema di Noether. L'equazione dinamica per il moto del centro di massa del punto qualsiasi sistema materiale è legge di Newton. Se la forza esterna non dipende la coordinata x , allora sia il potenziale sia l'equazione dinamica sono simmetriche per traslazione spaziale parallela all'asse x . La quantità che è conservata come conseguenza di questa simmetria è la componente x della quantità di moto. La simmetria per rotazioni intorno all'asse z implica la conservazione della componente z del momento angolare.

Sistema isolato. Un sistema è detto isolato se non scambia né energia né massa con l'ambiente esterno.

Proprietà intensive ed estensive. Una *proprietà intensiva* è una proprietà di massa (di "bulk"), nel senso che non dipende dalle dimensioni del sistema o dalla quantità di materiale all'interno del sistema. Per contro, una *proprietà estensiva* è additiva sui sottosistemi e proporzionale alla quantità di materiale all'interno del sistema.

Ci sono infatti sette *integrali primi del moto*. Questi sette grandezze conservate sono l'energia, le tre componenti della quantità di moto, e le tre componenti del momento angolare, e seguono in modo analogo dalle simmetrie per traslazioni spazio-temporali per rotazione. Perché, allora, l'energia sembra avere un ruolo privilegiato nella termodinamica?

La risposta è che questo privilegio è puramente convenzionale e, in effetti, oscura la vera natura della prima legge. Questa asimmetria emerge quando si limita l'attenzione a sistemi che sono macroscopicamente stazionari, nel qual caso la quantità di moto e il momento angolare sono arbitrariamente posti uguali a zero e non compaiono nell'analisi. La corretta formulazione della prima legge della termodinamica è la simmetria delle leggi della fisica rispetto a traslazioni spazio-temporali e rotazioni, e la conseguente esistenza delle funzioni di stato (conservate per un sistema isolato) *energia E*, *quantità di moto P*, e *momento angolare J*. (Gli astrofisici, che applicano la termodinamica alle galassie rotanti, sono abbastanza familiari con questa formulazione più completa della termodinamica.)

1.4 Stati di equilibrio

Quando prendiamo una bottiglia d'acqua dal frigorifero, essa ha inizialmente una temperatura inferiore a quella dell'ambiente, ma dopo un certo tempo si porta alla stessa temperatura dell'ambiente, diciamo 25°C . Se avessimo inizialmente riscaldato la stessa quantità d'acqua a 90°C e poi l'avessimo fatta raffreddare a 25°C avremmo ottenuto dell'acqua nello stesso stato macroscopico. Questa situazione è del tutto generale.

In tutti i sistemi macroscopici c'è la tendenza a evolvere verso stati in cui le proprietà sono determinate da fattori intrinseci e non da influenze esterne precedentemente applicate. Questi stati sono tali che, per quanto si aspetta, non si osserva nessun cambiamento ulteriore, e sono quindi, per definizione, indipendenti dal tempo. Essi sono detti stati d'equilibrio.

È un fatto empirico che gli stati di equilibrio possono essere descritti in maniera incredibilmente semplice. Il litro d'acqua si trova in uno stato di questo tipo. In qualche modo, tra le 10^{25} coordinate atomiche, o funzioni di esse, quasi tutte eccetto un numero molto ristretto sono *macroscopicamente irrilevanti* quando l'acqua è in uno stato di equilibrio.

NOTA SULL'EQUILIBRIO Quando un sistema è in uno stato di equilibrio i suoi parametri termodinamici sono costanti in senso macro-

scopico. Tuttavia, la condizione di equilibrio non richiede che tutti i parametri termodinamici siano rigorosamente indipendenti dal tempo in senso stretto. Qualsiasi sistema termodinamico è composto da un vasto numero di costituenti microscopici in costante movimento. I parametri termodinamici sono medie macroscopiche del movimento microscopico e, quindi, mostrano oscillazioni perpetue. Tuttavia, le grandezze relative di queste fluttuazioni sono trascurabile per i sistemi macroscopici (tranne in prossimità di transizioni di fase).

1.5 Primo postulato della termodinamica

La termodinamica cerca di descrivere gli stati semplici di equilibrio in cui evolvono i sistemi fisici dopo un tempo più o meno lunghi. Per convertire questa affermazione in un postulato formale e preciso, dobbiamo prima riconoscere che un criterio adeguato di semplicità è la possibilità di descrizione in termini di un piccolo numero di variabili. Seguendo la trattazione di Callen, adottiamo il seguente postulato.

Postulato I. Esistono particolari stati, chiamati stati di equilibrio, che, macroscopicamente, sono completamente caratterizzati dall'energia interna U e da un insieme opportuno di variabili estensive Y_1, \dots, Y_K .

1.6 Sistemi semplici

Un sistema è detto *semplice* se è macroscopicamente omogeneo e isotropo, chimicamente inerte e elettricamente neutro. Ne è un esempio il *fluido semplice* (con un solo componente chimico), per il quale le variabili estensive sono l'energia interna U , il volume V e il numero di particelle N . Un altro esempio rilevante è il *fluido a più componenti*, per il quale occorre specificare oltre a energia U e volume V la composizione chimica $\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_r)$, dove N_k , $k = 1, \dots, r$ è il numero di particelle della k -esima specie chimica e r è il numero di specie chimiche che compongono il fluido.

Le variabili estensive di un sistema semplice saranno collettivamente denotate con $\mathbf{Y} = (Y_0, \mathbf{Y})$, dove $Y_0 = U$. Per un fluido semplice $\mathbf{Y} = (V, N)$, per un fluido a più componenti, $\mathbf{Y} = (V, \mathbf{N})$. Se $f = f(\mathbf{Y})$ è una funzione scalare di $\mathbf{Y} = (U, \mathbf{Y})$, il differenziale di f è

$$df = \frac{\partial f}{\partial Y} \cdot d\mathbf{Y} = \frac{\partial f}{\partial U} dU + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{Y}} \cdot d\mathbf{Y}.$$

NUMERI MOLARI E NUMERI DI PARTICELLE In termodinamica, i numeri di particelle sono solitamente misurati in termini di numeri

\mathcal{N} di moli, essendo il numero di particelle di una mole il numero di Avogadro $N_A = 6.022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, per cui $N = \mathcal{N}N_A$ è il numero di particelle di un sistema che contiene \mathcal{N} moli. Le quantità che sono espresse per unità di massa sono descritte come specifiche, mentre quantità simili espresse per mole sono descritte come molari. Per esempio, i calori specifici (molari) misurano la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di un grammo (mole) di materiale di un grado in determinate condizioni, come volume costante o pressione costante.

1.7 Pareti, Sistemi composti e vincoli

La specificazione completa di un sistema richiede una descrizione non solo del suo contenuto, ma anche delle *pareti* (reali o immaginarie) che lo separano dall'ambiente esterno e delle interazioni con l'ambiente consentite dalle proprietà delle pareti. Le pareti non devono essere necessariamente impenetrabili, ma possono essere anche tali da consentire il passaggio di materia o di energia. Un *sistema isolato* non scambia né energia né massa con l'ambiente. Un *sistema chiuso* può scambiare energia con l'ambiente, ma non materia, mentre per i *sistemi aperti* sono possibili anche scambi di materia.

- *Pareti flessibili o mobili* permettono il trasferimento di energia sotto forma di lavoro meccanico, mentre questo è impedito da *pareti rigide*.
- *Pareti diatermiche* permettono il trasferimento del calore senza lavoro, mentre le pareti *adiatermiche* non permettono la trasmissione del calore. Due sistemi separati da pareti diatermiche sono detti in *contatto termico* e come tali possono scambiare energia sotto forma di calore o radiazione.
- *Pareti permeabili* permettono il trasferimento di materia, eventualmente in maniera selettiva per specie chimiche differenti, mentre le pareti impermeabili non permettono alla materia di attraversare il bordo del sistema. Due sistemi separati da una parete permeabile sono detti in *contatto diffusivo*.

Un sistema è detto *composto* se è formato da sistemi semplici. A seconda del tipo di pareti che separano i sistemi semplici che formano un sistema composto si hanno diversi tipi di vincoli che impediscono flussi di energia, materia, volume tra i sistemi semplici. Questi vincoli sono detti *vincoli interni* e gli stati di equilibrio del sistema composto determinati da questi vincoli sono detti *stati di equilibrio vincolati*. Le variabili che caratterizzano gli stati di equilibrio vincolati sono dette *variabili interne*.

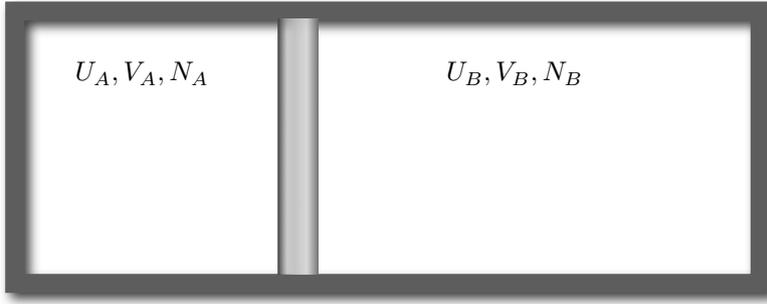


Figura 1.1: Due gas in un sistema cilindro-pistone: il gas A a sinistra contiene N_A molecole, occupa un volume V_A e ha un'energia interna U_A . A destra, il gas B contiene N_B molecole, occupa un volume V_B e ha un'energia interna U_B .

Come esempio, consideriamo il sistema “cilindro-pistone” illustrato in figura 1.1. Ciascuno dei due gas è un sistema semplice e insieme formano un sistema composto. L'energia \tilde{U} , il volume \tilde{V} e il numero di molecole \tilde{N} totali del sistema composto sono variabili estensive,

$$\tilde{U} = U_A + U_B, \quad \tilde{V} = V_A + V_B, \quad \tilde{N} = N_A + N_B, \quad (1.1)$$

dove U_α, V_α e N_α , $\alpha = A, B$, sono energia, volume, numero di molecole dei componenti. Assumiamo che le pareti del cilindro sono rigide, adiabatiche e impermeabili, per cui il sistema composto è isolato. In questo caso \tilde{U} , \tilde{V} e \tilde{N} sono quantità conservate.

Se il pistone è bloccato in una data posizione si ha un vincolo interno che impedisce variazioni di volume e variazioni di energia dovute al lavoro di un gas sull'altro; se le pareti del cilindro e del pistone sono adiabatiche si ha un vincolo Interno rispetto alle variazioni di energia dovute a scambi di calore; se le pareti del pistone sono impermeabili, sono impediti scambi di materia e conseguenti variazioni del numero di molecole. Le variabili vincolate interne di un tale sistema sono specificate dai valori di energia, volume e numero di particelle di uno dei due sistemi, ad esempio il sistema A (quelle dell'altro sistema sono univocamente determinate dalle leggi di conservazione (1.1).

Se adesso i vincoli interni vengono rimossi, qual è lo stato finale di equilibrio del sistema sistema “cilindro-pistone”? Questo è il caso paradigmatico del *problema fondamentale della termodinamica di equilibrio*, che è il seguente:

Se i vincoli interni (tutti o una parte) di un sistema composto vengono rimossi, qual è lo stato finale di equilibrio del sistema? (1.2)

Nel seguito denoteremo con \mathcal{Y} le variabili che descrivono i vincoli interni rilevanti per la soluzione del problema (1.2). Queste variabili possono coincidere con tutte le variabili estensive di un sottosistema, oppure solo con una parte, a seconda che tutti i vincoli vengano

rimossi oppure solo una parte. Nell'esempio considerato, se il pistone è bloccato, impermeabile, ma adiatermico, allora $\mathcal{Y} = U_A$; se è mobile, adiatermico e permeabile, allora $\mathcal{Y} = (U_A, V_A, N_A)$.

La soluzione del problema (1.2) richiede risorse che vanno oltre la legge di conservazione dell'energia. Ci ritorneremo più avanti, dopo che avremo formulato la seconda legge della termodinamica.

1.8 Sviluppo storico del concetto di energia

È istruttivo riflettere sulla profondità del legame tra simmetria e leggi di conservazione, che porta in maniera diretta e naturale all'esistenza dell'energia termodinamica come funzione di stato, con la tortuosa evoluzione storica del concetto di energia nella meccanica e nella termodinamica.

L'identificazione dell'energia come quantità conservata iniziò nel 1693, quando Leibniz osservò che $\frac{1}{2}mv^2 + mhg$ è una quantità conservata per una particella di massa m nel campo gravitazionale terrestre. Man mano che furono studiati stati studiati sistemi più complessi si trovò che nuovi termini dovevano essere aggiunti per mantenere un principio di conservazione, ma che in ogni caso tale aggiunta era possibile. Lo sviluppo della teoria elettromagnetica introdusse l'energia potenziale dell'interazione di cariche elettriche, successivamente completata dall'aggiunta dell'energia del campo elettromagnetico.

Poiché la termodinamica è stato sviluppato in gran parte prima dello sviluppo dell'ipotesi atomica è stata accettata, l'esistenza di una funzione di energia macroscopica conservata doveva essere dimostrata con mezzi puramente macroscopici. I pionieri della termodinamica non sono stati guidati né da un teorema generale di conservazione né da alcuna formula analitica specifica per l'energia; inoltre dovettero affrontare il problema empirico della mancanza di un metodo di misurazione diretta di trasferimento del calore. Solo l'intuizione guidata dalla fede nella semplicità della natura ha in qualche modo rivelato l'interazione dei concetti di energia e di entropia, anche in assenza di definizioni a priori o di strumenti di misura. Un passo significativo fu preso dal Conte Rumford nel 1798, quando osservò alcuni effetti termici associati all'alesatura di cannoni di ottone.

Humphry Davy, Sadi Carnot, Germain Hess, Robert Mayer, e, infine (tra il 1840 e il 1850), James Joule e Rudolf Clausius portarono gli sforzi iniziali di Rumford alle loro conseguenze logiche. Nel 1840, Hess enunciò una legge di conservazione per il *calore di reazione* delle reazioni chimiche. Nel 1841, Mayer enunciò il seguente principio: *In un processo a pressione costante, il calore utilizzato per produrre l'espansione è universalmente interconvertibile con il lavoro.* Nel 1843, Joule

annunciò i suoi risultati sperimentali sull'equivalente meccanico del calore. Tuttavia sia il principio di Hess sia quello di Mayer furono ancora formulazioni incomplete della prima legge della termodinamica. La prima formulazione completa venne data da Clausius nel 1850 per processi termodinamici ciclici nel seguente modo: *In tutti i casi in cui il lavoro è prodotto mediante calore, la quantità di calore che viene consumata è proporzionale al lavoro fatto, e viceversa, mediante il consumo di una stessa quantità di lavoro è prodotta una pari quantità di calore.* Infine, l'esistenza della funzione di stato energia fece la sua prima comparsa nel famoso articolo di Clausius del 1865 da cui abbiamo tratto il passo citato all'inizio di questo capitolo.

2

Trasformazioni termodinamiche, lavoro e calore

Indice

2.1	Trasformazioni reversibili e irreversibili	11
2.2	Lavoro meccanico	12
2.3	Misurabilità dell'energia interna	13
2.4	Definizione di calore	13
2.5	Calore e lavoro dipendono dalla trasformazione .	13
2.6	Sorgenti di calore e lavoro	14
2.7	Trasformazioni quasi-statiche	14
2.8	Formulazione differenziale della prima legge . . .	15
2.9	Calore e lavoro come forme differenziali non esatte	16

In questo capitolo passiamo in rassegna le nozioni di trasformazione termodinamica, calore e lavoro e arriviamo all'usuale formulazione della prima legge espressa dall'equazione $dU = \delta Q + \delta W$.

2.1 Trasformazioni reversibili e irreversibili

Avviene una *trasformazione termodinamica* in un sistema quando si hanno cambiamenti nei vincoli o nelle condizioni esterne che determinano una variazione del macrostato del sistema. Queste trasformazioni possono essere classificate come *reversibili* o *irreversibili* secondo l'effetto determinato dall'inversione dei cambiamenti apportati a queste condizioni esterne. Ogni trasformazione che non può essere annullata semplicemente invertendo il cambiamento delle condizioni esterne è classificata come irreversibile. Se il sistema ritorna allo stato iniziale, la trasformazione è considerata reversibile. Sebbene le trasformazioni irreversibili siano la varietà più comune e generale, le trasformazioni reversibili svolgono un ruolo centrale nello sviluppo della termodinamica.

Il prototipo di trasformazione irreversibile è il mescolamento di due gas. Nella figura 2.1 a sinistra sono rappresentati due volumi

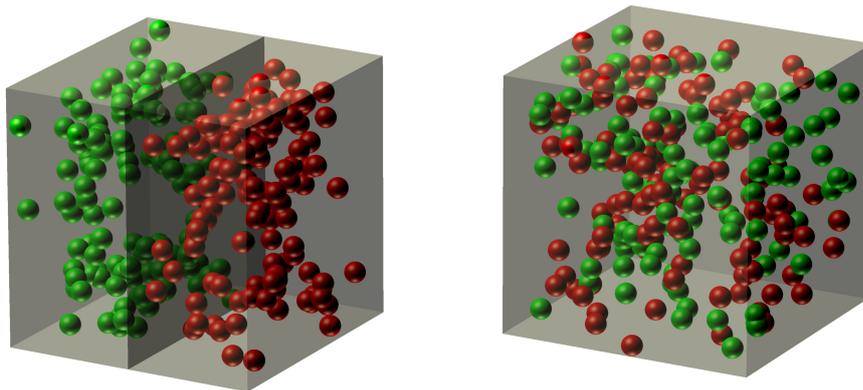


Figura 2.1: Il mescolamento di due gas è il prototipo di trasformazione irreversibile.

uguali di gas, separati da una parete impenetrabile rigida. Inizialmente una partizione contiene un gas di molecole rosse e l'altra un gas di molecole verdi. I due sottosistemi sono in equilibrio termico l'uno con l'altro. Se la partizione viene rimossa, le due specie si mescoleranno in tutto il volume fino a che non si raggiunge una nuova condizione di equilibrio. Tuttavia, lo stato originario non viene ripristinato quando la partizione viene reintrodotta. Quindi questa trasformazione è irreversibile.

2.2 Lavoro meccanico

Si ha *lavoro meccanico* quando una forza che agisce sul sistema si sposta per una certa distanza nello spazio. Come in meccanica questo lavoro è definito dall'integrale

$$W = \int F_0 dl$$

dove F_0 è la componente della forza nella direzione dello spostamento dl . È importante osservare che F_0 è una *forza esterna*. In termodinamica si ha a che fare spesso con un lavoro fatto da una forza (esterna) distribuita su un'area, cioè da una pressione (esterna) p_0 che agisce attraverso un volume, come nel caso della pressione di un fluido esercitata su un pistone. In questo caso

$$W = F_0 \Delta l = p_0 A \Delta l = p_0 \Delta V \quad (2.1)$$

dove p_0 è la pressione esterna (costante) esercitata sul sistema.

In generale, il lavoro compiuto da un fluido che si espande contro una pressione esterna p_0 non necessariamente costante variando il suo volume da V_A a V_B è dato da

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p_0 dV \quad (2.2)$$

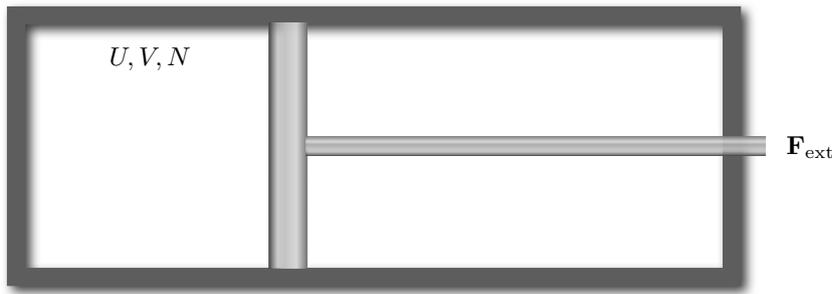


Figura 2.2: In un sistema cilindropistone è contenuto un gas con N molecole, che occupa un volume V e ha un'energia interna U . Una forza esterna, variando il suo punto di applicazione, compie lavoro sul gas. Se le pareti sono adiabatiche, $\Delta U = W$. Se le pareti sono diatemiche e impermeabili, $Q = \Delta U - W$.

2.3 Misurabilità dell'energia interna

La misurabilità dell'energia interna è garantita dall'esistenza di pareti adiabatiche e impermeabili. In questo caso, infatti, il lavoro W fatto per portare il sistema da un qualunque stato di equilibrio (U_A, V_A) ad un altro (U_B, V_B) è determinato interamente dagli stati A e B , indipendentemente da qualunque condizione esterna: il lavoro W fatto dalle forze esterne è la differenza tra le energie interne dei due stati, $\Delta U = W$, essendo $\Delta U = U_B - U_A$. In questo modo, le misure di differenze di energia interna a numero costante di molecole sono ricondotte a misure di lavoro.

2.4 Definizione di calore

Il fatto che la differenza di energia di qualsiasi due stati di equilibrio sia misurabile ci fornisce direttamente una definizione quantitativa del calore: il flusso di calore Q entrante in un sistema in un qualsiasi processo (a numero di molecole costante) è semplicemente la differenza di energia interna ΔU tra lo stato finale e iniziale diminuita dal lavoro W svolto in questo processo,

$$Q = \Delta U - W \quad (2.3)$$

Si può quindi misurare Q mediante misure di lavoro: ΔU secondo la procedura descritta in 2.3 e W direttamente in termini meccanici.

2.5 Calore e lavoro dipendono dalla trasformazione

Occorre notare che quantità di lavoro associate con differenti processi possono essere diverse, anche se ciascuno dei processi inizia nello stesso stato a e ciascuno termina nello stesso stato b . Analogamente, il flusso di calore può essere diversa per ciascuno dei processi. Ma la somma del lavoro e del flusso di calore è la differenza di energia

totale $\Delta U = U_B - U_A$ ed è la stessa per ciascuno dei processi. In riferimento al flusso di energia totale abbiamo quindi bisogno di specificare solo gli stati iniziali e finali, ma in riferimento ai flussi di lavoro e calore separatamente dobbiamo specificare in dettaglio il processo considerato.

2.6 Sorgenti di calore e lavoro

Diciamo che un sistema funziona come *sorgente di calore* rispetto a qualche altro insieme di sistemi se esso scambia con con tali sistemi solo calore. Di particolare interesse sono le *sorgenti reversibili di calore*, che hanno la proprietà di scambiare calore mantenendo sempre ben definite le coordinate termodinamiche di equilibrio. Ad esempio un *bagno (o serbatoio) di calore* può scambiare calore mantenendo costante la loro temperatura.

Diciamo che un sistema funziona come *sorgente di lavoro* rispetto a qualche altro insieme di sistemi se esso scambia con con tali sistemi solo lavoro. Di particolare interesse sono le *sorgenti reversibili di lavoro*, quali i sistemi conservativi (senza attrito) della meccanica (ad esempio, un peso collegato ad una fune che passa sopra una carrucola priva di attriti).

2.7 Trasformazioni quasi-statiche

Le trasformazioni termodinamiche spesso sono irreversibili perché i vincoli sono cambiati troppo velocemente. Supponiamo che un volume isolato di gas sia confinato in un recipiente con pareti isolanti dotato di un pistone mobile, come in figura 2.2. Se il pistone viene improvvisamente spostato verso l'esterno più rapidamente di quanto il gas si possa espandere, il gas non compie lavoro sul pistone. Perché le pareti isolanti non permettono ad alcun calore di entrare nel recipiente, l'energia interna del sistema è invariata in una tale rapida espansione del volume, ma la pressione e la temperatura cambiano. Se il pistone viene ora riportato alla sua posizione originale, essa deve eseguire lavoro sul gas. Pertanto, l'energia interna dello stato finale è diversa da quella dello stato iniziale anche se i vincoli sono stati riportati alle loro condizioni iniziali. Tale trasformazione è irreversibile. D'altra parte, se il pistone dovesse essere spostato abbastanza lentamente per permettere la pressione del gas di equalizzare in tutto il volume da esso occupato durante l'intero processo, il gas ritorna al suo stato iniziale quando viene riportato al suo volume iniziale. Per questo sistema, la reversibilità può essere ottenuta variando il volume in modo sufficientemente lento da assicurare condizioni "quasi-statiche".

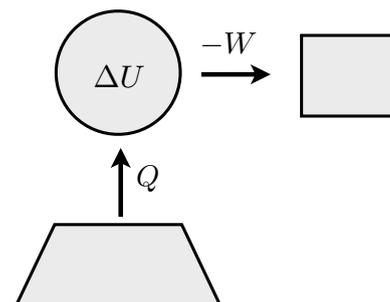


Figura 2.3: Schematizzazione di un sistema che assorbe una quantità di calore Q da un bagno di calore e compie un lavoro $-W$ su una sorgente di lavoro, variando così la sua energia interna di una quantità

$$\Delta U = Q - (-W) = Q + W.$$

Una trasformazione *quasi-statica* (o *adiabatica*) è una trasformazione che avviene così lentamente che il sistema è sempre arbitrariamente vicino all'equilibrio. Quindi, le trasformazioni quasi-statiche sono rappresentate da curve nello spazio degli stati di equilibrio. Trasformazioni più generali escono dallo spazio degli stati di equilibrio perché gli stati di non equilibrio in genere richiedono più variabili che gli stati di equilibrio. Una condizione necessaria ma non sufficiente per la reversibilità è che la trasformazione sia *quasi-statica*. La necessità segue dal requisito che lo stato del sistema sia descritto in modo univoco dai parametri termodinamici che descrivono lo stato di equilibrio. Tuttavia, alcuni processi quasi-statici sono irreversibili. Un esempio di processo quasi-statico che non è reversibile è la compressione di un fluido con un pistone soggetto ad attrito. Anche se il sistema è sempre in equilibrio termico, la presenza di attrito fa sì che il processo sia irreversibile.

2.8 Formulazione differenziale della prima legge

Clausius espresse l'eq. (2.3) in termini di una equazione differenziale per gli incrementi di calore e lavoro in un processo termodinamico che coinvolge il sistema. La legge così formulata stabilisce che ogni variazione differenziale della energia interna U di un sistema può essere scritta come somma del calore che fluisce nel sistema e del lavoro fatto dal sistema sull'ambiente, vale a dire, $\delta Q = dU - \delta W$, dove δQ è il flusso infinitesimo di calore entrante nel sistema e δW è il lavoro infinitesimo fatto sul sistema. Equivalentemente,

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (2.4)$$

Limitando la nostra attenzione ai sistemi termodinamici semplici, se il lavoro è di tipo meccanico, cioè tale da comportare una variazione di volume del sistema,

$$\delta W = -P_0 dV \quad (2.5)$$

dove P_0 è la pressione esercitata sul sistema dalle forze esterne e $-dV$ è la diminuzione infinitesima di volume del sistema. Una caratteristica degna di nota dell'eq. (2.5) è la convenzione di segno. Il lavoro è considerato positivo se l'energia del sistema aumenta. Se il volume del sistema viene diminuito, il lavoro viene fatto sul sistema, aumentando la sua energia, da cui il segno negativo nell'equazione.

Se la trasformazione è quasi-statica, allora

$$\delta W = \delta W_{qs} = -P dV \quad (2.6)$$

dove P la pressione del sistema. Questo perché in un processo quasi-statico la pressione P del sistema bilancia esattamente la pressione

esercitata dalle forze esterne. Allora l'eq. (2.4) diventa

$$dU = \delta Q_{\text{qs}} - P dV, \quad (2.7)$$

2.9 Calore e lavoro come forme differenziali non esatte

Si noterà che usiamo i termini “calore” e “flusso di calore” interscambiabilmente. Il calore, come il lavoro, è solo una forma di trasferimento di energia. Una volta che l'energia è trasferita ad un sistema, sia come calore o come lavoro, è indistinguibile da energia che potrebbe essere stata trasferita diversamente. Così, sebbene δQ e δW si sommano per dare dU , l'energia U di uno stato non può essere considerata come la somma delle componenti “calore” e “lavoro”.

Per evitare questa implicazione abbiamo usato il simbolo δ invece di d : infinitesimi come δQ_{qs} e δW_{qs} sono chiamati *forme differenziali non esatte*. Gli integrali dei δQ e δW per un determinato processo sono il lavoro e flussi di calore in tale processo. Un processo quasi-statico è rappresentato da una curva γ nello spazio degli stati di equilibrio. In questo caso calore e lavoro ,

$$Q_{\text{qs}}(\gamma) = \int_{\gamma} \delta Q_{\text{qs}}, \quad \text{e} \quad W_{\text{qs}} = - \int_{\gamma} P dV, \quad (2.8)$$

sono dunque integrali di linea di forme differenziali (non esatte) nello spazio degli stati di equilibrio del sistema.

3

Il secondo postulato della termodinamica

Indice

3.1	Entropia	17
3.2	Il secondo postulato della termodinamica	18
3.3	Il problema fondamentale della termodinamica	19
3.4	Legge di aumento dell'entropia	21
3.5	Sviluppo storico del concetto di entropia	21
3.6	Il terzo postulato della termodinamica	23

In questa sezione, seguendo la trattazione di Callen, introduciamo la seconda legge della termodinamica in modo assiomatico, formulando il Postulato II della termodinamica. Questo postulato definisce la nozione di entropia e stabilisce un principio di massimo per l'entropia in termini del quale si possono determinare gli stati di equilibrio di un sistema.

3.1 Entropia

La prima legge della termodinamica fornisce la definizione di base di energia interna come funzione di stato associata a tutti i sistemi termodinamici e stabilisce che essa si conserva. Tuttavia, il concetto di energia nella prima legge non rende conto del fatto che i processi naturali avvengono in una direzione temporale preferenziale. Ad esempio, il calore fluisce sempre spontaneamente da regioni di temperatura più elevata verso regioni di temperatura inferiore, e non viceversa, a meno che del lavoro esterno non venga eseguito sul sistema. La prima legge è completamente simmetrica rispetto agli stati iniziali e finali dell'evoluzione temporale di un sistema. La seconda legge stabilisce un'asimmetria tra passato e futuro.

Ritorniamo alla bottiglia d'acqua con cui abbiamo incominciato il 1.4. Cedendo calore all'ambiente, l'acqua diventa tiepida, raggiungendo così uno stato finale di equilibrio termodinamico. Se volessimo caratterizzare gli stati di equilibrio termodinamico come stati che minimizzano una qualche variabile fisica, ci renderemmo presto conto

che nessuna delle variabili macroscopiche meccaniche può servire allo scopo. Di certo non possiamo servirci dell'energia U , perché l'energia del sistema ACQUA + AMBIENTE resta costante, nè delle altre variabili estensive. Dobbiamo concludere che esiste in natura una nuova variabile macroscopica, chiamiamola H , diversa da quelle che abbiamo considerato finora, che ha la proprietà di assumere un valore minimo nel macrostato di equilibrio termodinamico.

L'irreversibilità del processo che porta all'acqua tiepida risulta quindi spiegata dalla legge secondo cui il valore di questa nuova variabile per il sistema ACQUA + AMBIENTE non può mai aumentare ma solo diminuire. Questa nuova variabile fu scoperta da Clausius nel 1865 e a questa nuova variabile Clausius diede il nome *entropia* o *contenuto di trasformazione*. L'entropia S di Clausius corrisponde alla variabile H a meno di un segno, per cui, invece di diminuire e raggiungere un minimo, S deve aumentare e raggiungere un massimo. In altre parole, $H = -S$. Ma il segno della variabile mancante è meramente convenzionale, nient'altro che un accidente storico. La sostanza del ragionamento resta inalterata: invece di minimizzare H , i sistemi fisici isolati (come è il sistema ACQUA + AMBIENTE) massimizzano la loro entropia S .

3.2 Il secondo postulato della termodinamica

Le precedenti considerazioni possono essere convertite nel seguente postulato

Postulato IIA. Esiste una funzione, chiamata entropia, delle variabili estensive di un qualunque sistema composto, che è definita per tutti gli stati di equilibrio e ha la seguenti proprietà: i valori delle variabili estensive interne in assenza di vincoli interni sono quelli che massimizzano l'entropia sull'insieme degli stati di equilibrio vincolati.

Questo significa che se \mathcal{Y} sono le variabili che descrivono i vincoli interni di un sistema composto, i valori di equilibrio di queste variabili sono quelli che massimizzano l'entropia del sistema composto \tilde{S} . Se \tilde{S} è differenziabile, per una variazione $\delta\mathcal{Y}$ dei vincoli, la variazione prima dell'entropia \tilde{S} è

$$\delta\tilde{S} = \frac{\partial\tilde{S}}{\partial\mathcal{Y}} \cdot \delta\mathcal{Y},$$

quindi i valori d'equilibrio \mathcal{Y}_{eq} sono le soluzioni dell'equazione

$$\delta\tilde{S} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial\tilde{S}}{\partial\mathcal{Y}} = 0. \quad (3.1)$$

e in corrispondenza di questi valori si ha l'entropia di equilibrio del sistema composto in assenza di vincoli interni

$$\tilde{S}_{\text{eq}} = \max_{\mathcal{Y}} \tilde{S}(\mathcal{Y}) = \tilde{S}(\mathcal{Y}_{\text{eq}}). \quad (3.2)$$

Il seguente postulato fissa le proprietà minime necessarie dell'entropia affinché il problema di massimizzazione (7.13) sia risolvibile.

Postulato IIB. L'entropia di un sistema composto è la somma delle entropie dei suoi sottosistemi. L'entropia è una funzione continua e differenziabile ed è una funzione monotona crescente dell'energia.

Questi due postulati insieme al postulato I, mediante definizioni e teoremi, forniscono la soluzione di un qualunque problema di termodinamica classica.

3.3 Il problema fondamentale della termodinamica

Vediamo in dettaglio la soluzione del problema fondamentale della termodinamica (1.2) per la situazione 'cilindro-pistone' di figura 1.1. Per il postulato IIB è definita l'entropia del sistema composto come somma delle entropie dei singoli sistemi componenti,

$$\tilde{S} = S_A + S_B. \quad (3.3)$$

e ciascuna delle due entropie S_A e S_B è funzione delle variabili estensive di ciascun sotto-sistema. Se il sistema composto è isolato, vale la legge di conservazione (1.1), per cui le variabili interne \mathcal{Y} sono le variabili estensive di uno dei due sottosistemi, diciamo il sistema A .

Consideriamo il caso in cui il pistone sia bloccato, impermeabile, ma adiatermico. Allora la variabile interna rilevante per la massimizzazione dell'entropia è l'energia interna U_A e l'entropia del sistema composto, come funzione degli stati di equilibrio vincolati descritti dalla variabile U_A , è

$$\tilde{S} = \tilde{S}(U_A) = S_A(U_A) + S_B(U_B), \quad U_B = \tilde{U} - U_A \quad (3.4)$$

Per il postulato IIB, l'entropia è una funzione differenziabile. Allora differenziando l'eq. (3.4), si ottiene

$$\delta\tilde{S} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \delta U_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \delta U_B, \quad \delta U_B = -\delta U_A, \quad (3.5)$$

essendo \tilde{U} costante, quindi

$$\delta\tilde{S} = \left[\frac{\partial S_A}{\partial U_A} - \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right] dU_A$$

Allora, per la (4.4), l'equazione di equilibrio è

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}, \quad U_A + U_B = \tilde{U} = \text{cost.} \quad (3.6)$$

Le soluzioni di queste equazioni forniscono i valori di equilibrio di U_A e U_B e quindi il valore di equilibrio (7.13) dell'entropia totale.

Procedendo in modo analogo per il volume e il numero di particelle si ottengono le rimanenti equazioni di equilibrio

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}, \quad V_A + V_B = \tilde{V} = \text{cost.} \quad (3.7)$$

e

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B}, \quad N_A + N_B = \tilde{N} = \text{cost.} \quad (3.8)$$

Risolvendo queste equazioni, si ottengono i valori di equilibrio di tutte le variabili estensive dei sistemi A e B e quindi la soluzione completa del problema fondamentale della termodinamica per un sistema composto formato da due sotto-sistemi. Per sistemi composti formati da più sotto-sistemi, si procede in maniera analoga.

ESEMPIO (GAS IDEALE) Assumiamo che le due parti separate dal pistone contengano dei gas che possono essere trattati come gas perfetti a capacità termica costante. Come vedremo nel seguito, la funzione entropia $S = S(U, V, N)$ del gas ideale a capacità termica costante è

$$S = Ns_0 + Nk \log \left[\left(\frac{U}{Nu_0} \right)^c \frac{V}{Nv_0} \right]$$

dove c è una costante, k è la costante di Boltzmann e s_0 , u_0 e v_0 sono rispettivamente entropia, energia interna e volume per molecola di uno stato di riferimento (arbitrariamente scelto).

Assumiamo che le pareti del pistone siano mobili, diatermiche e impermeabili, per cui lo spazio degli stati di equilibrio vincolati è descritto dalle variabili U_A e V_A , ma non da N_A (essendo N_A costante nel processo a causa dell'impermeabilità del pistone). Allora le equazioni di equilibrio (3.6) e (3.7) forniscono

$$\begin{cases} \frac{N_A}{U_A} = \frac{N_B}{U_B} \\ \frac{N_A}{V_A} = \frac{N_B}{V_B} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} U_{Aeq} = \frac{N_A}{N} \tilde{U} \\ V_{Aeq} = \frac{N_A}{N} \tilde{V} \end{cases} \quad (3.9)$$

essendo $N = N_A + N_B$. Dunque, all'equilibrio, energia e volume dei due gas si ripartiscono proporzionalmente al numero di molecole che contengono.

3.4 Legge di aumento dell'entropia

A partire dagli enunciati della seconda legge della termodinamica in termini di macchine termiche, Clausius dimostrò l'esistenza della funzione entropia e , per le trasformazioni di un *sistema isolato*, dimostrò la disuguaglianza

$$\Delta S \geq 0 \quad (3.10)$$

nota come *teorema di Clausius* o *legge di aumento dell'entropia*. Anche nel nostro schema la (3.10) è un teorema, in effetti una conseguenza immediata del postulato **IIA**: in conseguenza della condizione di massimo, l'entropia finale di equilibrio (7.13) è sempre maggiore o al limite uguale all'entropia iniziale $\tilde{S}(\mathcal{Y})$ in un qualunque processo risultante dalla rimozione di vincoli interni e sotto la condizione che energia, massa e volume totali siano costanti.

3.5 Sviluppo storico del concetto di entropia

Il primo passo verso la scoperta della seconda legge della termodinamica fu fatto dall'ingegnere francese Sadi Carnot che nel 1824 pubblicò una monografia in cui si presentava la prima teoria soddisfacente delle macchine termiche e si dimostrava un teorema — in seguito chiamato teorema di Carnot — che stabilisce che c'è una limitazione intrinseca alla massima efficienza di una qualunque macchina termica (reale o ideale). Per comprendere l'enunciato del teorema di Carnot, occorre ricordare che una macchina di Carnot consiste in una sostanza (tipicamente un fluido in un cilindro con pistone) che espandendosi compie lavoro W su una sorgente di lavoro esterna assorbendo il calore Q_C da un bagno di calore a temperatura empirica θ_C (dipendente dalla scelta di un termometro e di una scala termometrica) e cedendo calore Q_F ad un bagno freddo a temperatura empirica θ_F . In ogni ciclo, la sostanza subisce le seguenti trasformazioni reversibili: 1) Espansione isoterma alla temperatura del bagno caldo, 2) espansione reversibile adiabatica fino a che la sostanza non raggiunge la temperatura del bagno freddo, 3) compressione isoterma reversibile alla temperatura del bagno freddo, 4) compressione adiabatica reversibile fino a che la sostanza non raggiunge la temperatura del

Rendimento di una macchina termica:

$$\eta \equiv \frac{|W|}{Q_C} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

essendo, in un ciclo,

$$|W| = |Q_C| - |Q_F|.$$

bagno caldo.

Teorema di Carnot. (a) Qualunque macchina termica reale che utilizza due serbatoi di calore a temperatura differenti è meno efficiente di una macchina di Carnot operante tra gli stessi serbatoi. (b) Tutte le macchine termiche reversibili che utilizzano due serbatoi di calore a temperatura differenti hanno la stessa efficienza di una macchina di Carnot operante tra gli stessi serbatoi. (3.11)

Dal teorema di Carnot (b) segue che $|Q_F|/|Q_C|$ per una macchina di Carnot è una funzione che dipende solo dalle temperature empiriche θ_C e θ_F dei due serbatoi di calore. In questo modo, nel 1848, William Thomson (Lord Kelvin), dedusse l'esistenza di una scala termometrica assoluta T definita dal rapporto tra i calori scambiati in una macchina di Carnot. La funzione T è dunque unica a meno di una costante moltiplicativa. Mediante scelta (convenzionale) della costante moltiplicativa (assegnando il valore 273,16 al punto triplo dell'acqua) si ottiene la temperatura termodinamica assoluta T nella familiare scala Kelvin.

Clausius, nel 1850, basandosi anch'egli sul teorema di Carnot, gettò le basi per la seconda legge della termodinamica, esaminando il rapporto tra il trasferimento di calore e di lavoro. La sua formulazione del secondo principio, che fu pubblicata in tedesco nel 1854, è conosciuta come enunciato di Clausius :

Il calore può mai passare da un corpo più freddo ad uno più caldo senza che si verifichi allo stesso tempo un qualche altro cambiamento connesso con questo. (3.12)

In altre parole, il calore non può fluire spontaneamente da regioni fredde a regioni calde senza che venga eseguito un lavoro esterno sul sistema. Kelvin espresse nel 1851 la seconda legge come:

Non esiste alcuna trasformazione termodinamica il cui unico effetto sia di estrarre calore da un bagno e convertire quel calore completamente in lavoro. (3.13)

Non è difficile mostrare l'equivalenza dei due enunciati con un'analisi basata sulle macchine termiche. Questo può essere trovato in qualunque testo introduttivo di termodinamica.

Nel 1865, Clausius diede la prima versione matematica del concetto di entropia. Egli dimostrò che dalla seconda legge della termodinamica segue che

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \text{ è un differenziale esatto,} \quad (3.14)$$

dove δQ_{rev} è il calore infinitesimo assorbito dal sistema in modo reversibile. Risulta così definita una nuova grandezza termodinamica, l'entropia S , la cui variazione $\Delta S = S_f - S_i$ in un processo da uno stato iniziale i ad uno stato finale f è data dall'integrale

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (3.15)$$

Clausius scelse la parola entropia, perché il significato, dal greco, *en* + *tropain*, è "contenuto di trasformazione". Inoltre, egli dimostrò la disuguaglianza (3.10) per un sistema isolato.

3.6 Il terzo postulato della termodinamica

Per ottenere tutta la termodinamica classica occorre aggiungere un postulato che corrisponde alla terza legge della termodinamica o legge di Nerst. Il postulato è il seguente:

Postulato III. L'entropia di un sistema si annulla nello stato per cui

$$\frac{\partial U}{\partial S} = 0.$$

4

L'equazione fondamentale della termodinamica

Indice

4.1	Relazione fondamentale	25
4.2	Principio di minimo per l'energia interna	26
4.3	Temperatura	27
4.4	Equazione fondamentale di Gibbs	29
4.5	Pressione	30
4.6	Potenziale chimico	31
4.7	Equazioni di stato	33

Questa sezione è dedicata a presentare la struttura formale della termodinamica, alla base della quale sta l'entropia. Per il postulato II, la funzione entropia è invertibile rispetto all'energia. L'equazione fondamentale della termodinamica non è altro che l'equazione che fornisce l'entropia in funzione dell'energia e delle altre variabili estensive o, equivalentemente, l'energia come funzione dell'entropia e delle altre variabili estensive. La forma differenziale di queste equazioni è nota come funzione fondamentale di Gibbs. L'equazione di Gibbs permette di interpretare le derivate dell'entropia in termini di quantità intensive che caratterizzano le condizioni di equilibrio termodinamico. In particolare, la temperatura, è definita come derivata dell'energia rispetto all'entropia, la pressione, come derivata dell'energia rispetto al volume, e il potenziale chimico, come derivata dell'energia rispetto al numero di molecole. Mostriamo che queste definizioni forniscono nozioni che sono in completo accordo con le usuali nozioni termodinamiche di temperatura, pressione e potenziale chimico.

4.1 Relazione fondamentale

L'entropia in funzione delle variabili estensive U e \mathbf{Y} di un sistema,

$$S = S(U, \mathbf{Y}), \quad (4.1)$$

è detta *relazione fondamentale* del sistema. La continuità, differenziabilità e monotonicità dell'entropia stabilite dal Postulato IIB implicano

che la funzione entropia può essere invertita rispetto all'energia. La funzione energia così ottenuta

$$U = U(S, Y) \quad (4.2)$$

è anch'essa una funzione continua e differenziabile dei suoi argomenti. Poiché dalla (4.1) si passa unicamente alla (4.2) e viceversa, possiamo riguardare queste funzioni come rappresentazioni equivalenti della relazione fondamentale. Diremo che la (4.1) è la *rappresentazione entropia* e la (4.2) la *rappresentazione energia* della relazione fondamentale.

Le relazioni fondamentali della termodinamica meritano il loro nome perché contengono informazioni su tutte le proprietà termodinamiche (equazioni di stato, capacità termica, compressibilità, coefficienti di espansione, il comportamento di fase e così via) del sistema. Questo, tuttavia, è soprattutto di interesse teorico, dal momento che per la maggior parte dei sistemi non sono disponibili espressioni analitiche delle equazioni fondamentali. La semplice esistenza di equazioni fondamentali, tuttavia, è già molto importante per stabilire relazioni tra le varie proprietà termodinamiche; questa enfasi sulle relazioni è l'essenza della termodinamica.

4.2 Principio di minimo per l'energia interna

Il postulato IIA stabilisce che l'entropia è massima rispetto ai parametri dei sottosistemi quando questi possono variare liberamente. Da questo e dalla (4.2) segue un principio di minimo per l'energia:

Il valore di equilibrio di un qualunque parametro interno non vincolato è tale da minimizzare l'energia per un dato valore dell'entropia totale. (4.3)

In formule, i valori d'equilibrio delle variabili interne \mathcal{Y}_{eq} sono le soluzioni dell'equazione

$$\delta\tilde{U} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial\tilde{U}}{\partial\mathcal{Y}} = 0. \quad (4.4)$$

Le soluzioni di questa equazione danno l'energia del sistema composto in assenza di vincoli interi, che è quindi

$$\tilde{U}_{\text{eq}} = \min_{\mathcal{Y}} \tilde{U}(\mathcal{Y}) = \tilde{U}(\mathcal{Y}_{\text{eq}}). \quad (4.5)$$

Si osservi che mentre il principio di massimo dell'entropia si realizza spontaneamente in un sistema isolato quando le cui parti di cui è formato non sono inizialmente in equilibrio tra loro, la minimizzazione dell'energia non può essere ottenuta spontaneamente: occorre

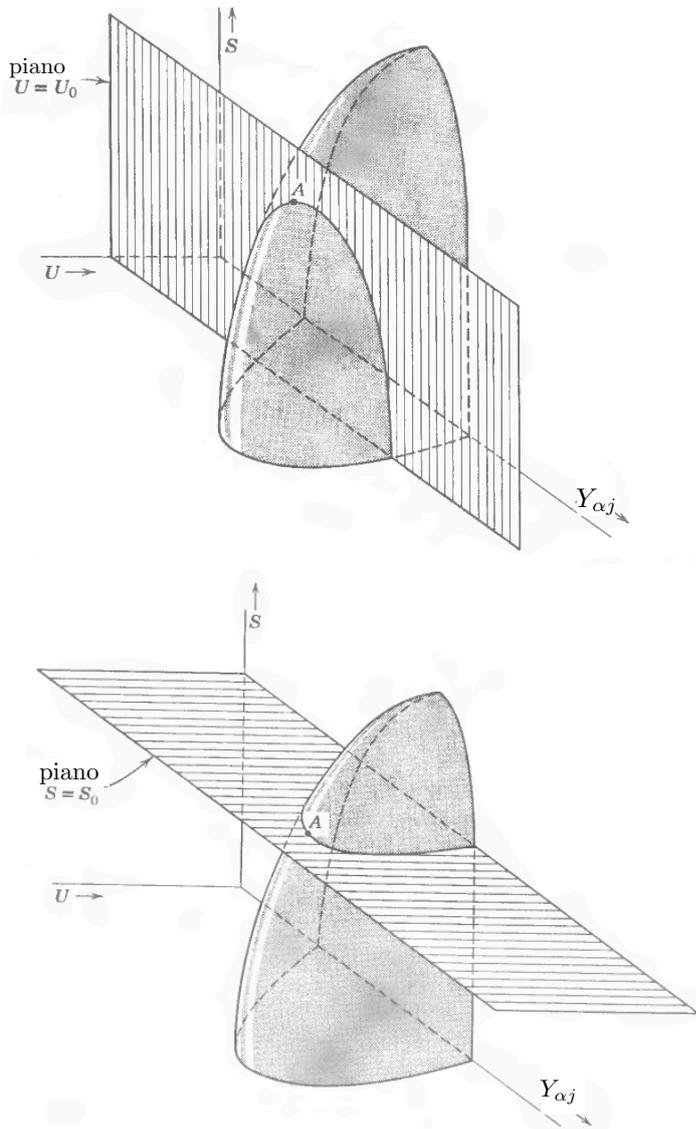


Figura 4.1: Figura sopra. Lo stato di equilibrio A corrisponde al massimo dell'entropia sotto il vincolo di conservazione dell'energia totale $\tilde{U} = \text{costante}$. $Y_{\alpha j}$ è un parametro che caratterizza il sottosistema α . Per esempio, il sistema è idealmente diviso in due sottosistemi come nella situazione descritta in figura 1.1 e $Y_{\alpha j}$ è l'energia di uno dei due sottosistemi. Figura sotto. Lo stato di equilibrio A corrisponde al minimo dell'energia sotto il vincolo di conservazione dell'entropia totale \tilde{S} .

infatti garantire che le trasformazioni che portano allo stato finale di equilibrio sia sufficientemente lente, cioè *quasi-statiche*, in modo tale che l'entropia resti costante. Sia come sia, indipendentemente da come lo stato di equilibrio viene raggiunto, è importante sottolineare che esso soddisfa entrambe le condizioni di massimo dell'entropia e di minimo dell'energia; si veda la figura 4.1.

4.3 Temperatura

Le derivate dell'entropia o dell'energia rispetto alle variabili estensive giocano un ruolo centrale in termodinamica: le equazioni di equilibrio stabiliscono che si ha equilibrio termodinamico quando queste

derivate sono uguali. Si osservi che si tratta di variabili intensive, in quanto derivate di variabili estensive (l'entropia o l'energia) rispetto ad altre variabili estensive.

La variabile termodinamica per eccellenza è *temperatura* T , definita dall'equazione

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad (4.6)$$

per cui l'equazione di equilibrio (3.9) corrisponde alla condizione di uguaglianza delle temperature, cioè alla condizione di equilibrio termico. Per la regola della derivata della funzione inversa, la temperatura è equivalentemente definita dall'equazione

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (4.7)$$

che è la funzione che entra in gioco nell'equazione di equilibrio (3.6):

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \Rightarrow \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad (4.8)$$

Per come è stata definita, la T ha le proprietà che una funzione temperatura deve avere:

- (i) È una funzione positiva.
- (ii) Due corpi in contatto termico, all'equilibrio hanno uguali temperature.
- (iii) Se due corpi a temperatura differente sono posti in contatto termico, il calore fluisce dal corpo più caldo, cioè a temperatura superiore, a quello più freddo, cioè a temperatura inferiore.

La prima proprietà segue immediatamente dalla monotonicità dell'entropia rispetto all'energia stabilita dal postulato II (c). La seconda proprietà è proprio ciò che ne ha motivato la definizione: la condizione di equilibrio espressa dalla (4.8)

La terza proprietà può essere dimostrata nel seguente modo. Consideriamo due corpi A e B , che prima di essere messi in contatto termico siano separatamente in equilibrio con temperature T_{A_0} e T_{B_0} . Allora, per la definizione di temperatura,

$$\frac{1}{T_{A_0}} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A}, \quad \frac{1}{T_{B_0}} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}.$$

Assumiamo che il sistema composto formato dai due corpi sia un sistema isolato. Quando i corpi sono in contatto termico, il sistema composto subisce un processo che lo porta in uno stato finale di equilibrio, caratterizzato dalla (3.6), in cui l'entropia \tilde{S} è massima.

La variazione di entropia $\Delta\tilde{S}$ tra lo stato iniziale e lo stato finale è dunque positiva.

Calcoliamo $\Delta\tilde{S}$ assumendo, per semplicità, che le variazioni in gioco siano abbastanza piccole in modo da poter approssimare le variazioni finite con differenziali. Allora, dalla conservazione dell'energia, $U_A + U_B = \text{cost.}$, segue che $dU_B = -dU_A$, e quindi

$$\Delta\tilde{S} \approx d\tilde{S} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A - \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \Big|_d U_A,$$

da cui

$$\Delta\tilde{S} \approx \left(\frac{1}{T_{A_0}} - \frac{1}{T_{B_0}} \right) \Delta U_A$$

Ma $\Delta\tilde{S} > 0$, quindi $\Delta U_A > 0$ se $T_{A_0} < T_{B_0}$, vale a dire, se la temperatura iniziale del corpo A è inferiore a quella del corpo B c'è un flusso di calore da B a A fin tanto che le temperature non si equalizzano; in conseguenza di questo, *l'energia di A aumenta*. Analogamente, $\Delta U_A < 0$ se $T_{A_0} > T_{B_0}$ cioè il corpo A cede energia al corpo B se la sua temperatura iniziale è più elevata.

Nella sezione 6.2 dimostreremo che la temperatura definita dalla relazione (4.14) coincide con la temperatura termodinamica assoluta. Questo fatto può però essere anticipato confrontando la (4.12) con la variazione di energia interna di un sistema dovuta all'interazione termica del sistema con un bagno di calore a temperatura T . Supponiamo che il processo sia quasi statico e sia tale che si abbiano solamente variazioni di entropia del sistema. Possiamo allora considerare costanti tutte le variabili del sistema fatta eccezione per l'entropia. In questo caso la (4.12) diventa

$$dU = T dS, \quad (4.9)$$

che, confrontata con l'eq. (2.7) porta alle equazione

$$\delta Q_{qs} = T dS, \quad (4.10)$$

che è proprio l'equazione che Clausius usò per definire l'entropia in termini della temperatura assoluta T .

4.4 Equazione fondamentale di Gibbs

In quanto derivata dell'energia rispetto all'entropia, la temperatura è riguardata come la variabile intensiva coniugata alla variabile estensiva energia. Analogamente, si definiscono le variabili intensive F coniugate alle variabili estensive Y ,

$$F = \frac{\partial U}{\partial Y}. \quad (4.11)$$

Se scriviamo il differenziale dell'energia tenendo conto delle eq. (4.6) e (4.11), otteniamo

$$dU = T dS + \mathbf{F} \cdot d\mathbf{Y} \quad (4.12)$$

che è nota come *equazione fondamentale di Gibbs* nella rappresentazione energia.

Va sottolineato che, nonostante la somiglianza formale delle eq. (2.4) e (4.12), queste espressioni sono fundamentalmente differenti. L'eq. (2.4) è una equazione di bilancio per dU , espresso in termini di quantità che dipendono da un processo che descrive un trasferimento di energia, mentre (4.12) è il differenziale totale della variabile di stato U , espressa come funzione di un insieme completo di variabili di stato.

Risolviendo la (4.12) rispetto a dS , si ottiene

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mathbf{F}}{T} \cdot d\mathbf{Y}, \quad (4.13)$$

da cui seguono le uguaglianze

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (4.14)$$

$$-\frac{\mathbf{F}}{T} = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{Y}} \quad (4.15)$$

L'equazione (4.13) è nota come equazione fondamentale di Gibbs nella rappresentazione entropia. Le variabili

$$\mathbf{F}^* = -\frac{\mathbf{F}}{T} \quad (4.16)$$

sono le variabili coniugate alle \mathbf{Y} nella rappresentazione entropia.

4.5 Pressione

Per chiarire il significato delle variabili coniugate, consideriamo un fluido semplice a più componenti, le cui variabili estensive \mathbf{Y} sono V e N . Dalla meccanica sappiamo che la pressione and una diminuzione di volume $-\delta V$ corrisponde un aumento di energia $\delta U = -P\delta V$, dove P è la pressione del fluido. Definiamo quindi la pressione termodinamica

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (4.17)$$

per cui $-P$ è la variabile coniugata di V (in rappresentazione energia). Equivalentemente, per la (4.16),

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad (4.18)$$

è la variabile coniugata al volume nella rappresentazione entropia.

Poiché il significato termodinamico delle variabili coniugate è dato dalle condizioni di equilibrio, riconsideriamo il sistema "cilindro-pistone", assumendo che il pistone sia mobile, diatermico, impermeabile e che i valori totali delle variabili estensive siano costanti. Allora il significato fisico di P come pressione emerge dalle equazioni di equilibrio (3.7),

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \Rightarrow \frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \quad (4.19)$$

Avendo assunto che le pareti del pistone sono diatermiche, vale la (4.8), cioè l'uguaglianza delle temperature, $T_A = T_B$, per cui la (4.26) implica l'uguaglianza delle pressioni all'equilibrio, $P_A = P_B$. L'equilibrio meccanico (=uguaglianza delle pressioni) è dunque un caso particolare dell'equilibrio termodinamico. Inoltre, nel caso in cui le sole variabili estensive di un fluido che possono variare sono energia interna e volume la (4.12) diventa

$$dU = T dS + P dV. \quad (4.20)$$

Confrontando questa equazione con la variazione di energia interna di un sistema dovuta all'interazione del sistema con una sorgente di lavoro, supponendo che il processo sia quasi statico e tale che si abbiano solamente variazioni di volume del sistema, si perviene all'identificazione di $-P dV$ con il lavoro quasi-statico δW_{qs} , cioè

$$\delta W_{qs} = -P dV. \quad (4.21)$$

4.6 Potenziale chimico

Consideriamo adesso la variabile estensiva descritta dal vettore $N = (N_1, \dots, N_r)$, dove N_k è il numero di particelle della k -esima specie chimica e r è il numero di specie chimiche che compongono un fluido a più componenti. La variabile coniugata a N è il (vettore) *potenziale chimico*

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{N}} \quad (4.22)$$

e l'equazione di Gibbs del fluido è

$$dU = T dS - P dV + \boldsymbol{\mu} \cdot d\mathbf{N} \quad (4.23)$$

o, equivalentemente,

$$dS = \frac{1}{T} dU + P dV - \frac{\boldsymbol{\mu}}{T} \cdot d\mathbf{N}, \quad (4.24)$$

da cui

$$\frac{\boldsymbol{\mu}}{T} = -\frac{\partial S}{\partial \mathbf{N}} \quad (4.25)$$

Si osservi che $\boldsymbol{\mu} \cdot dN$ nella (4.23) può essere interpretato come lavoro quasistatico δW_{chim} per variare la composizione chimica del fluido ($\delta W_{\text{chim}(k)} = \mu_k dN_k$ è il lavoro necessario per variare di dN_k il numero di molecole della specie chimica k).

Sia come sia, come per temperatura e pressione, il significato del potenziale chimico è primariamente quello dettato dalle condizioni di equilibrio. Se le pareti del pistone sono permeabili alle specie chimiche, allora l'equazione di equilibrio per variazioni di N è

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \Rightarrow \frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B} \quad (4.26)$$

la caratteristica saliente del potenziale chimico è che le particelle tendono a muoversi da elevato potenziale chimico a potenziale chimico inferiore. In questo modo, il potenziale chimico, analogamente alla temperatura, è una generalizzazione dei "potenziali" della fisica. Un semplice esempio è un sistema di molecole che diffondono in un ambiente omogeneo. In questo sistema, le molecole tendono a muoversi da zone con alta concentrazione a zone di bassa concentrazione, finché alla fine la concentrazione è la stessa ovunque.

Dimostriamo che la materia tende a fluire da regioni con potenziale chimico alto a regioni con potenziale chimico basso. Consideriamo nuovamente il sistema "cilindro-pistone" e per semplicità assumiamo che nel lato A ci sia una sola specie chimica di tipo "A" e a nel lato B una sola specie chimica di tipo "B". Consideriamo come stato iniziale quello in cui il pistone mobile di materiale diatermico abbia raggiunto la posizione di equilibrio in cui le temperature e le pressioni di entrambi i gas sono uguali, ma non i loro potenziali chimici, che hanno valori μ_{A_0} e μ_{B_0} . Assumiamo che a questo istante, mediante un qualche artificio, il pistone sia reso permeabile in modo tale che i due gas possano scambiarsi materia. Naturalmente, il numero totale di molecole $N_A + N_B$ è costante. Calcoliamo la variazione di entropia tra lo stato iniziale sopra descritto e lo stato finale in cui i potenziali chimici dei due gas sono uguali. Procedendo come per la temperatura, otteniamo

$$\begin{aligned} \Delta S \approx dS &= \frac{\partial S_A}{\partial N_A} dN_A + \frac{\partial S_B}{\partial N_B} dN_B = \frac{\partial S_A}{\partial N_A} dN_A - \frac{\partial S_B}{\partial N_B} dN_A \\ &= \frac{-\mu_A}{T} - \frac{-\mu_B}{T} \end{aligned}$$

essendo $dN_B = -dN_A$ e $T_A = T_B \equiv T$. Quindi,

$$\Delta S \approx \frac{\mu_B - \mu_A}{T} \Delta N_A > 0,$$

Si ha allora aumento del numero di molecole di A , cioè $\Delta N_A > 0$, se $\mu_B > \mu_A$. Viceversa, numero di molecole di A diminuisce, cioè $\Delta N_A < 0$, se $\mu_B < \mu_A$. Nel primo caso, si ha un flusso di materia da B a A , mentre nel secondo da A a B .

4.7 Equazioni di stato

Le dipendenze funzionali implicate dalle eq. (4.6) e (4.11) o, equivalentemente, dalle (4.14) e (4.15) sono equazioni costitutive, note come *equazioni termodinamiche di stato*. Per un fluido a più componenti, sono

$$\begin{cases} T = T(U, V, N) = \frac{1}{\partial S / \partial U} \\ P = P(U, V, N) = \frac{\partial S / \partial V}{\partial S / \partial U} \\ \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}(U, V, N) = \frac{-\partial S / \partial N}{\partial S / \partial U} \end{cases} \quad (4.27)$$

in rappresentazione entropia, e

$$\begin{cases} T = T(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial S} \\ P = P(S, V, N) = -\frac{\partial U}{\partial V} \\ \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}(S, V, N) = -\frac{\partial U}{\partial N} \end{cases} \quad (4.28)$$

in rappresentazione energia.

Contrariamente alle equazioni fondamentali come la (4.2), un'equazione di stato non contiene tutte le informazioni sulle proprietà termodinamiche del sistema, ma solo una parte di esse.

5

Proprietà generali di entropia ed energia

Indice

5.1	Omogeneità dell'entropia	35
5.2	Equazione di Gibbs-Duhem	36
5.3	Entropia ed energia di fluidi semplici	37
5.4	Stabilità termodinamica e concavità dell'entropia .	40
5.5	Stabilità termodinamica e convessità dell'energia .	42

5.1 Omogeneità dell'entropia

Una conseguenza matematica immediata del postulato III (a) di additività dell'entropia è che l'entropia di un sistema semplice è una funzione omogenea di grado 1 dei parametri estensivi. Questo significa che se tutti i parametri estensivi sono moltiplicati per una costante λ , allora l'entropia è moltiplicata per la stessa costante,

$$S(\lambda U, \lambda Y) = \lambda S(U, Y) \quad (5.1)$$

Se un fluido ha più componenti $S = S(U, V, N)$. Allora, dalla (5.1) per $\lambda = 1/V$, si ottiene

$$S\left(\frac{U}{V}, 1, \frac{N}{V}\right) = \frac{1}{V} S(U, V, N)$$

In particolare, per un fluido semplice $N = N$ (scalare) e quindi

$$S(U, V, N) = V s(\mu, \rho), \quad (5.2)$$

dove

$$\mu = \frac{U}{V} \quad \rho = \frac{N}{V} \quad \text{e} \quad s(\mu, \rho) = S(\mu, 1, \rho).$$

Le variabili s , μ e ρ sono rispettivamente l'entropia, l'energia, e il numero di particelle per unità di volume.

Analogamente, si introducono quantità molari (per unità di mole) e specifiche (per unità di massa). Le quantità per molecola sono

particolarmente utili in termodinamica e in meccanica statistica dell'equilibrio. Esse si ottengono ponendo $\lambda = 1/N$ nella (5.1), dove N è il numero totale di molecole. Per un fluido a più componenti $N = \sum_k N_k$, quindi,

$$S(U, V, \mathbf{N}) = Ns\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{\mathbf{N}}{N}\right) = Ns(u, v, \mathbf{x}), \quad (5.3)$$

dove

$$u = \frac{U}{N}, \quad v = \frac{V}{N}, \quad \mathbf{x} = \frac{\mathbf{N}}{N} \quad (5.4)$$

sono rispettivamente l'energia e il volume molecolare e il vettore delle frazioni molecolari. In particolare, per un fluido semplice, $N = N$, e quindi

$$S(U, V, N) = Ns(u, v), \quad (5.5)$$

dove

$$s(u, v) = S(u, v, 1) \quad (5.6)$$

è l'entropia per molecola.

5.2 Equazione di Gibbs-Duhem

Derivando la (5.1) rispetto a λ , si ottiene

$$\lambda \left. \frac{\partial S(\lambda U, \lambda \mathbf{Y})}{\partial \lambda U} \right|_{\mathbf{Y}} \frac{d\lambda U}{d\lambda} + \lambda \left. \frac{\partial S(\lambda U, \lambda \mathbf{Y})}{\partial \lambda \mathbf{Y}} \right|_U \cdot \frac{d\lambda \mathbf{Y}}{d\lambda} = S(U, \mathbf{Y}).$$

Ponendo $\lambda = 1$ e ricordando le definizioni (4.14) e (4.15), otteniamo l'equazione di Eulero

$$S = \frac{1}{T}U - \frac{\mathbf{F}}{T} \cdot \mathbf{Y}, \quad (5.7)$$

o, equivalentemente,

$$U = TS + \mathbf{F} \cdot \mathbf{Y}. \quad (5.8)$$

Se differenziamo questa equazione, otteniamo

$$dU = T dS + S dT + d\mathbf{F} \cdot \mathbf{Y} + \mathbf{F} \cdot d\mathbf{Y},$$

che, confrontata con la (4.12), fornisce

$$S dT + \mathbf{Y} \cdot d\mathbf{F} = 0, \quad (5.9)$$

che è nota come relazione di Gibbs-Duhem nella rappresentazione energia. Differenziando la (5.7) e procedendo in modo analogo, si trova

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) - \mathbf{Y} \cdot d\left(\frac{\mathbf{F}}{T}\right) = 0, \quad (5.10)$$

che è la relazione di Gibbs-Duhem nella rappresentazione entropia.

5.3 Entropia ed energia di fluidi semplici

Rendiamo più concreto il discorso, applicando le nozioni introdotte allo studio dei fluidi semplici.

L'equazione fondamentale di Gibbs (4.23) per un fluido semplice è

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad (5.11)$$

o, equivalentemente,

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (5.12)$$

Tenuto conto che $U = Nu$, $S = Ns$ e $v = Nv$, le variabili indipendenti delle equazioni di stato (4.28) in rappresentazione entropia sono quindi solo u e v , quindi le equazioni di stato del fluido semplice in rappresentazione entropia sono

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T(u, v)} = \frac{\partial s(u, v)}{\partial u} \quad (5.13)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{P(u, v)}{T(u, v)} = \frac{\partial s(u, v)}{\partial v} \quad (5.14)$$

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu(u, v)}{T(u, v)} = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N}. \quad (5.15)$$

L'equazione di Eulero (5.7), che per un fluido semplice è

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N, \quad (5.16)$$

permette di ritrovare l'equazione fondamentale $S = S(U, V, N)$ se sono note le equazioni di stato. Quindi la totalità delle tre equazioni di stato è equivalente all'equazione fondamentale e contiene la stessa informazione termodinamica dell'equazione fondamentale.

La ridondanza delle variabili intensive risulta chiara se si sostituiscono $U = Nu$, $S = Ns$ e $V = Nv$ nella (5.11). Uguagliando i differenziali, si ottengono due equazioni: una è l'equazione di Gibbs molecolare

$$du = T ds - P dv, \quad (5.17)$$

l'altra è l'equazione di Eulero per le quantità molecolari

$$\frac{\mu}{T} = \frac{u}{T} + P \frac{v}{T} - s. \quad (5.18)$$

Differenziando l'equazione di Eulero si ottengono le relazioni di Gibbs-Duhem,

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (5.19)$$

o, equivalentemente,

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right). \quad (5.20)$$

Dunque, se sono note solo due equazioni di stato, le relazioni di Gibbs-Duhem possono essere integrate per ottenere la terza. L'equazione di stato così ottenuta conterrà una costante arbitraria di integrazione. Perciò due equazioni di stato sono sufficienti a determinare la relazione fondamentale a meno di una costante arbitraria. In particolare, le relazioni di Gibbs-Duhem mostrano che la variazione del potenziale chimico non è indipendente dalle variazioni in temperatura e pressione, ma che può essere determinata in funzione delle variazioni di queste ultime.

Di solito, non sono note le equazioni di stato nella forma (5.13) (5.14) e (5.15), ma è nota dai dati sperimentali l'equazione di stato empirica, che è una relazione funzionale $f(P, v, T) = 0$ tra pressione, volume e temperatura. Se è nota anche la dipendenza funzionale dell'energia interna u da una coppia di variabili termodinamiche, si può ricostruire la relazione fondamentale del sistema. Vediamo in che modo, considerando l'esempio del gas ideale.

GAS IDEALE Il fluido semplice per antonomasia è il gas ideale. L'equazione di stato empirica di N^0 moli di un gas ideale

$$PV = N^0 RT,$$

dove $R = 8.314 \text{ J / (K mol)}$ è la costante universale dei gas, è una buona approssimazione per il comportamento di molti gas sotto varie condizioni, anche se ha diverse limitazioni. È stata formulata da Émile Clapeyron nel 1834 come una combinazione di legge di Boyle e legge di Charles, anche se l'introduzione della costante universale dei gas è dovuta a Dimitri Mendeleev nel 1874. Preferiamo riscriverla nella forma

$$PV = NkT \quad \text{o, equivalentemente,} \quad Pv = kT \quad (5.21)$$

dove $k = R/N_A = 1.380648810^{23} \text{ J/K}$ è la costante di Boltzmann. La costante di Boltzmann è stata introdotta per la prima volta da Planck nel suo famoso lavoro del 1900 sulla derivazione della legge di corpo nero, dove fa anche la sua prima comparsa la costante di Planck h .

La capacità termica di un gas ideale

$$C_v \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V.$$

in un intervallo abbastanza ampio di temperature può essere considerata costante e pari a cNk , dove $c = 1/2$ per i gas monoatomici e $5/2$ per i biatomici. Si può dunque assumere che valga la legge

$$u = ckT. \quad (5.22)$$

Le due equazioni (5.21) e (5.22) possono anche essere derivate dalla teoria cinetica, come fu ottenuto in modo indipendente da August Kronig nel 1856 e Rudolf Clausius nel 1857.

Le equazioni di stato nella forma (5.13), (5.14) sono dunque:

$$\frac{1}{T} = \frac{ck}{u}, \quad \frac{P}{T} = \frac{k}{v}$$

Per determinare l'equazione di stato del potenziale chimico, sostituiamo nell'equazione di Gibbs-Duhem (5.20) le equazioni di stato. Otteniamo

$$d\frac{\mu}{T} = u d\frac{ck}{u} + v d\frac{k}{v} = -ck\frac{du}{u} - k\frac{dv}{v}$$

che, integrata, fornisce

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -ck \log \frac{u}{u_0} - k \log \frac{v}{v_0}, \quad (5.23)$$

dove u_0 e v_0 sono energia interna e volume per particella di uno stato di riferimento e $(\mu/T)_0$ emerge come costante indeterminata di integrazione.

Usando adesso l'equazione di Eulero (5.16), si ottiene

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N \\ &= cNk + Nk - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + ckN \log \frac{u}{u_0} - Nk \log \frac{v}{v_0} \\ &= Ns_0 + Nk \log \left[\left(\frac{U}{Nu_0}\right)^c \frac{V}{Nv_0} \right] \end{aligned}$$

da cui, ponendo $U = Nu$ e $V = Nv$ e

$$s_0 = \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 + (c+1)k$$

si ottiene

$$S = Ns_0 + Nk \log \left[\left(\frac{U}{Nu_0}\right)^c \frac{V}{Nv_0} \right] \quad (5.24)$$

La via che abbiamo scelto per ottenere S non è la più semplice (l'abbiamo seguita per ottenere come sottoprodotto la formula (5.23) per il potenziale chimico). Date le equazioni di stato in rappresentazione entropia, la via più semplice è integrare direttamente l'equazione di Gibbs (5.17) risolta rispetto a ds :

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv \quad (5.25)$$

Si osservi infine che mentre nelle trattazioni usuali l'equazione di stato e l'equazione dell'energia interna sono assegnate in maniera indipendente, esse sono in realtà conseguenza della sola relazione fondamentale che, come abbiamo sottolineato, fornisce tutta l'informazione termodinamica concepibile sul sistema.

5.4 Stabilità termodinamica e concavità dell'entropia

Che lo stato di equilibrio corrisponde ad un massimo dell'entropia implica, in particolare, che lo stato di equilibrio sia stabile se i vincoli esterni non sono modificati, e questo, a sua volta, implica che la funzione entropia di un sistema semplice sia una *funzione concava* dei suoi parametri estensivi.

Se la funzione entropia non fosse concava, il sistema non sarebbe stabile. Per dimostrare questo, consideriamo due sistemi identici, ciascuno con relazione fondamentale $S = S(U, V, N) = Ns(u, v)$, in un recipiente con pareti rigide e adiabatiche. Nel mezzo del recipiente è posto un pistone come in figura 5.1. Per simmetria, pressioni e temperature a destra e a sinistra del pistone sono uguali, e quindi il sistema è in equilibrio e ci aspettiamo che rimanga in tale stato fin tanto che i vincoli non sono modificati. Tuttavia, se la dipendenza dell'entropia dall'energia interna fosse come mostrato qualitativamente in figura 5.2, questo non accadrebbe: avverrebbe un trasferimento di energia ΔU da un sistema ad un altro perché il valore di entropia corrispondente a questo scambio,

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$$

è maggiore del valore iniziale $2S(U, V, N)$. Affinché gli stati di equilibrio siano stabili occorre quindi che S sia una funzione concava dell'energia, cioè tale che, per qualunque valore di U e ΔU , si abbia

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

ossia

$$s(u + \Delta u, v) + s(u - \Delta u, v) \leq 2s(u, v) \quad (5.26)$$

Questo implica la condizione locale

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial T}{\partial u} \right|_v \leq 0 \quad (5.27)$$

Ragionando in maniera analoga per il volume, si conclude che l'entropia è una funzione concava del volume,

$$s(u, v + \Delta v) + s(u, v - \Delta v) \leq 2s(u, v), \quad (5.28)$$

da cui

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \leq 0. \quad (5.29)$$

Le considerazioni precedenti si estendono facilmente a più dimensioni. Nello spazio tridimensionale $s-u-v$, la condizione globale di stabilità richiede che la superficie dell'entropia $s = s(u, v)$ stia tutta

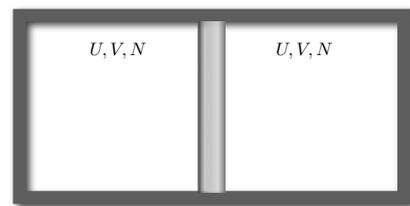


Figura 5.1: Due gas identici in condizioni termodinamiche identiche dentro un recipiente con pareti rigide e adiabatiche.

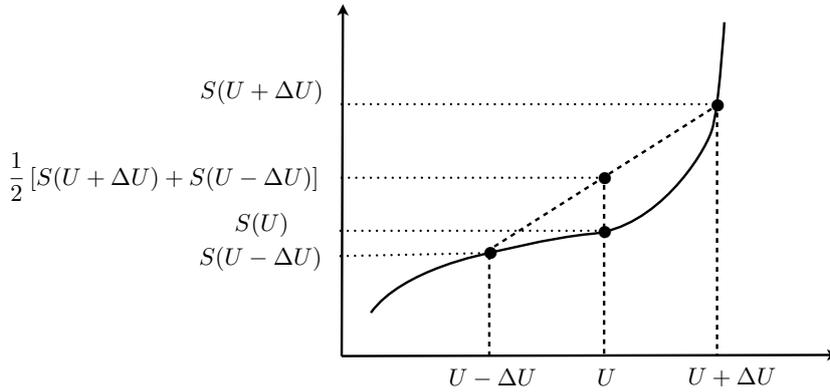


Figura 5.2: Ipotetica funzione entropia che comporta assenza di equilibrio stabile.

sotto il suo piano tangente. L'espressione matematica di questo è che per Δu e Δv arbitrari si abbia

$$s(u + \Delta u, v + \Delta v) + s(u - \Delta u, v - \Delta v) \leq 2s(u, v). \quad (5.30)$$

Questo implica non solo che debbano valere le condizioni (5.27) e (5.29), ma anche che sia soddisfatta la condizione che la matrice hessiana di $s(u, v)$ sia non negativa:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \right)^2 \geq 0. \quad (5.31)$$

Ricapitolando, la stabilità richiede che la superficie dell'entropia $s(u, v)$ stia tutta sotto la sua famiglia di piani tangenti. Le condizioni locali di stabilità e (5.27) e (5.29) e (5.31) sono più deboli della *condizione globale di stabilità* (5.30) che esprime la *proprietà di concavità* della relazione fondamentale $s = s(u, v)$.

Le condizioni locali richiedono non solo che $\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}$ e $\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}$ siano negative, ma anche che $\frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \right)^2$ sia positivo. La condizione $\frac{\partial^2 s}{\partial u^2}$ assicura che la curva di intersezione della superficie dell'entropia con il piano di v costante (che passa per il punto di equilibrio) abbia curvatura negativa. La condizione $\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}$ assicura analogamente che la curva di intersezione della superficie dell'entropia con il piano di u costante abbia curvatura negativa. Queste due "curvature parziali" non sono sufficienti a garantire la concavità, perché la superficie potrebbe avere scanalature, curvando verso il basso lungo le quattro direzioni $\pm u$ e $\pm v$, ma curvandoverso l'alto lungo le quattro direzioni diagonali (tra gli assi u e v). È questa struttura che è proibita dal terzo criterio di stabilità differenziale (5.31).

In termini fisici, le condizioni di stabilità locali assicurano che disomogeneità di u o v separatamente non aumentano l'entropia, e anche che una disomogeneità accoppiata di u e v insieme non aumenta l'entropia.

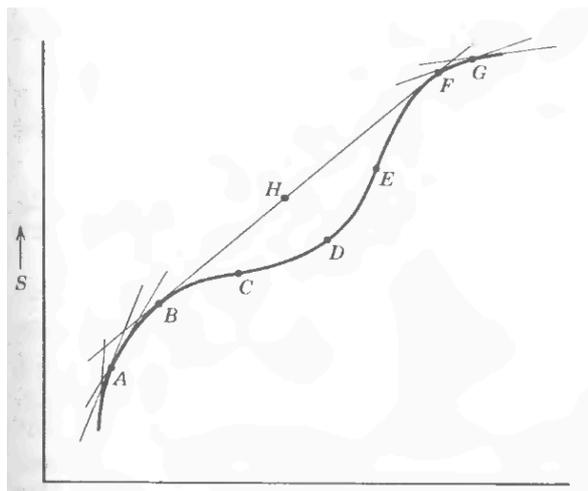


Figura 5.3: Da modelli di meccanica statistica o per estrapolazione dei dati sperimentali è possibile che risultino relazioni fondamentali che non hanno la proprietà di concavità. Da queste relazioni è possibile ottenere una relazione fondamentale stabile mediante la costruzione mostrata in figura: sono disegnate le linee tangenti che sono dappertutto sopra la curva. La relazione fondamentale stabile è l'involuppo di queste linee tangenti superiori.

5.5 Stabilità termodinamica e convessità dell'energia

La condizione di stabilità, espressa matematicamente dalla condizione di concavità della funzione entropia, si traduce nella condizione di convessità per l'energia interna come funzione dei parametri estensivi. La condizione di convessità globale è

$$u(s + \Delta s, v + \Delta v) + u(s - \Delta s, v - \Delta v) \geq 2u(s, v). \quad (5.32)$$

e le condizioni locali adesso sono

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} = \left. \frac{\partial T}{\partial s} \right|_v \geq 0, \quad (5.33)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} = - \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_s \geq 0. \quad (5.34)$$

e

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^2 \geq 0. \quad (5.35)$$

6

Lavoro massimo e macchine termiche

Indice

6.1	Interazione termica con un bagno di calore	43
6.2	Macchine termiche	44
6.3	Lavoro massimo in trasformazioni cicliche	44
6.4	Lavoro massimo in processi arbitrari	46
6.5	Significato termodinamico del lavoro minimo	47
6.6	Sistema in interazione con bagni generali	48

6.1 Interazione termica con un bagno di calore

Adesso studiamo un processo del tipo schematizzato in figura 2.3 in cui un sistema assorbe una quantità di calore Q da un bagno di calore e compie un lavoro $-W$ su una sorgente di lavoro, variando così la sua energia interna di una quantità

$$\Delta U = Q + W. \quad (6.1)$$

Poiché considereremo solo scambi di energia, per comodità ometteremo nelle formule le altre variabili estensive. La situazione fisica è analoga a quella nella sezione 3.3, ma adesso assumeremo che il sistema B sia un bagno di calore e abbia un'energia molto maggiore di quella del sistema A ; non useremo alcun pedice per il sistema A e lo chiameremo semplicemente "sistema", mentre useremo un pedice "0" per il bagno di calore.

Il calore Q assorbito dal sistema è pari alla diminuzione di energia interna $U_0 - Q$ del bagno. La variazione di entropia del bagno in conseguenza di tale diminuzione della sua energia è

$$\Delta S_0 = S_0(U_0 - Q) - S_0(U_0) = -\frac{\partial S_0}{\partial U_0} Q = -\frac{Q}{T_0} \quad (6.2)$$

La troncatura al primo ordine nello sviluppo di Taylor di $S_0(U_0 - Q)$ è giustificata dal fatto che $Q \ll U_0$ (avendo assunto che il bagno ha

un'energia molto maggiore di quella del sistema); abbiamo inoltre utilizzato la definizione (4.14) di temperatura: T_0 è la temperatura (invariata nel processo) del bagno.

Assumendo che la sorgente di lavoro operi in modo reversibile, la variazione totale di entropia del processo è

$$\Delta\tilde{S} = \Delta S + \Delta S_0 = \Delta S - \frac{Q}{T_0}. \quad (6.3)$$

Da questa equazione segue immediatamente l'enunciato di Kelvin della seconda legge. Infatti, affinché non si abbiano altri effetti oltre alla conversione di calore in lavoro occorre che la trasformazione sia *ciclica*, e quindi tale che $\Delta S = 0$, per cui si dovrebbe avere

$$\Delta\tilde{S} = -\frac{Q}{T_0},$$

ma questo è impossibile perché Q è positivo e la variazione totale di entropia $\Delta\tilde{S}$ non può essere negativa.

6.2 Macchine termiche

Una macchina termica un congegno utilizzato per trasformare parte dell'energia interna di un sistema in lavoro. I meccanismi della macchina (che può essere un sistema formata da vari pistoni, cilindri, etc.) dovrebbero rimanere invariati durante il processo. Questo si ottiene facendo in modo che la macchina percorra un ciclo di trasformazioni in modo che alla fine ritorni allo stesso stato da cui era partita. Si può fare in modo che la macchina lavori con continuità facendole percorrere una successione di questi cicli ripetuti. L'entropia della macchina non varia in un ciclo dato che torna al suo stato iniziale. Si suppone semplicemente che la macchina compia lavoro $-W$ su una sorgente reversibile di lavoro, variandone ad esempio un parametro esterno, per esempio, spostando un pistone o sollevando un peso. Allora, quando la macchina percorre un ciclo l'unica variazione di entropia che si verifica è quella associata ai sistemi con cui la macchina interagisce per trasformare parte della loro energia interna in lavoro.

6.3 Lavoro massimo in trasformazioni cicliche

Se mediante trasformazioni cicliche di un sistema, cioè mediante una macchina termica, si vuole trasformare parte dell'energia interna di un bagno di calore in lavoro occorre compensare la diminuzione di entropia del bagno (6.2) facendo intervenire un qualche altro sistema

in modo tale che $\Delta\tilde{S} \geq 0$. La possibilità più semplice è quella di prendere, oltre ad un bagno caldo a temperatura T_C , un bagno freddo, ad una temperatura $T_F < T_C$, che possa assorbire dal sistema una quantità di calore Q_F durante un ciclo e quindi possa aumentare la sua entropia di una quantità

$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F} > 0$$

Poiché né la macchina né la sorgente di lavoro subiscono modificazioni la loro variazione di entropia è nulla e quindi la variazione totale di entropia è

$$\Delta\tilde{S} = \Delta S_F + \Delta S_C = \frac{Q_F}{T_F} - \frac{Q_C}{T_C} \quad (6.4)$$

La conservazione dell'energia applicata alla macchina fornisce

$$-W = Q_C - |Q_F| \quad (6.5)$$

Combinando (6.4) con (6.5) per eliminare Q_F otteniamo

$$-W = -T_F \Delta\tilde{S} + Q_C \frac{T_C - T_F}{T_C} \quad (6.6)$$

Stiamo considerando una macchina che interagisce con una sorgente di lavoro, per cui $-W$ deve essere positivo o avere un valore limite pari a zero. Nel limite $W = 0$ la macchina è completamente inefficiente per cui il processo si riduce ad un semplice trasferimento di calore tra le due sorgenti di calore ($Q_C = Q_F$). A questo caso limite corrisponde la variazione massima di entropia totale:

$$\Delta S^{\text{tot max}} = Q_C \frac{T_C - T_F}{T_F T_C} \quad (6.7)$$

Quando $\Delta\tilde{S} = 0$ il lavoro è massimo:

$$|W^{\text{max}}| = Q_C \frac{T_C - T_F}{T_C}.$$

Questo caso di perfetta compensazione tra le variazioni di entropia delle due sorgenti, corrisponde al caso *ideale* in cui tutti i processi sono *reversibili*.

Il rendimento di una tale macchina, cioè una macchina termica reversibile operante tra due sorgenti di calore a temperatura prefissata, è

$$\eta^{\text{max}} = \frac{|W^{\text{max}}|}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (6.8)$$

che è il rendimento di una macchina di Carnot. Per una macchina reale

$$W \leq Q_C \frac{T_C - T_F}{T_C} \Rightarrow \eta = \frac{|W|}{Q_C} \leq \eta^{\text{max}}$$

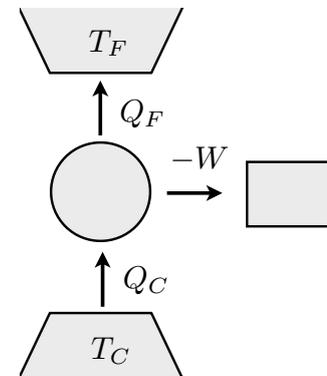


Figura 6.1: Schematizzazione di una macchina termica che, operando in un ciclo, assorbe una quantità di calore Q_C da un bagno caldo a temperatura T_C , cede una quantità di calore Q_F ad un bagno freddo a temperatura T_F , e fornisce una quantità di lavoro $|W| = Q_C - |Q_F|$ ad una sorgente estrema di lavoro.

Il valore η^{\max} costituisce dunque un limite massimo per il rendimento di tutte le macchine operanti tra le stesse temperature, vale a dire, *non esistono macchine termiche, funzionanti tra due sorgenti di calore a temperature T_C e T_F , il cui rendimento sia superiore a quello di una macchina di Carnot funzionante tra le stesse temperature.* Questa affermazione è nota come *teorema di Carnot* (parte (a) di (3.11)). Si noti inoltre che la formula (6.8) per il rendimento di una macchina di Carnot è stata dedotta soltanto sotto l'ipotesi che $\Delta\tilde{S} = 0$. Ne segue che *tutte le macchine reversibili, funzionanti tra le stesse temperature di una macchina di Carnot hanno lo stesso rendimento.* Questa affermazione è nota come *Corollario del Teorema di Carnot* (parte (b) di (3.11)). Notiamo infine che l'equazione di Carnot

$$\frac{Q_C}{|Q_F|} = \frac{T_C}{T_F} \quad (6.9)$$

è una conseguenza immediata dell'equazione (6.8).

Risulta così dimostrata non solo l'equivalenza tra la definizione (4.14) di temperatura e la nozione di temperatura termodinamica assoluta, ma anche l'equivalenza più generale tra le usuali formulazioni della termodinamica basati sulle macchine termiche e la formulazione basata sui postulati I e II.

MORALE La tendenza naturale dei sistemi fisici ad aumentare la loro entropia può essere incanalata per produrre lavoro utile sfruttando il seguente "principio di compensazione delle entropie": *L'entropia di un sistema può diminuire solo se si permette al sistema di interagire con uno o più sistemi ausiliari con un processo che fornisce a questi ultimi almeno una quantità di entropia equivalente.*

6.4 Lavoro massimo in processi arbitrari

Consideriamo adesso una situazione un po' più generale di quella considerata nella sezione 6.1. Un sistema, per semplicità a numero di particelle costante, inizialmente in uno stato di equilibrio termodinamico interno è posto a contatto con un ambiente esterno la cui temperatura T_0 e pressione P_0 possono differire dalla temperatura T e pressione P del sistema. Il sistema può fare lavoro su qualche altro sistema, una sorgente di lavoro che si assume termicamente isolato sia dall'ambiente sia dal sistema. Il sistema composto

SISTEMA + AMBIENTE ESTERNO + SORGENTE DI LAVORO

è un sistema isolato. Assumiamo che volume e l'energia dell'ambiente siano così grandi che la loro variazione in seguito a processi che coinvolgono il sistema non comporta alcuna variazione apprezza-

bile della temperatura e della pressione dell'ambiente esterno, che possono quindi essere considerate costanti.

Se l'ambiente fosse assente, il lavoro W fatto dal sistema sulla sorgente di lavoro, per un dato cambiamento di stato del sistema (cioè, per determinati stati iniziali e finali) sarebbe completamente definito, e pari alla variazione ΔU di energia del sistema. La presenza dell'ambiente, che prende parte anche al processo, rende il risultato indefinito, e si pone la questione del lavoro massimo che il sistema può fare per una data variazione nel suo stato.

In questo processo, il lavoro fatto dal sistema contro la pressione esterna è $P_0\Delta V_0$, dove ΔV_0 è la variazione di volume dell'ambiente e il calore assorbito dall'ambiente è $T_0\Delta S_0$, dove ΔS_0 è la variazione di entropia dell'ambiente. Allora, in conseguenza del processo di interazione con l'ambiente l'energia interna del sistema subisce una variazione ΔU , che, per la prima legge della termodinamica applicata al sistema, è:

$$\Delta U = P_0\Delta V_0 + W - T_0\Delta S_0. \quad (6.10)$$

Siano V e V_0 il volume del sistema e dell'ambiente, rispettivamente. Assumendo costante nel processo il volume totale $V + V_0$, la variazione di volume del sistema è compensata esattamente dalla variazione di volume dell'ambiente, cioè $\Delta V = -\Delta V_0$. Per la seconda legge della termodinamica, l'entropia totale non può diminuire, $\Delta\tilde{S} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0$, e quindi $\Delta S_0 \geq -\Delta S$. Allora,

$$\Delta U \leq -P_0\Delta V + W + T_0\Delta S,$$

da cui

$$-W \leq -\Delta U - P_0\Delta V + T_0\Delta S \quad (6.11)$$

Il lavoro massimo fatto dal sistema sulla sorgente di lavoro è dunque

$$|W_{\max}| = -\Delta U - P_0\Delta V + T_0\Delta S \quad (6.12)$$

e corrisponde al caso in cui tutti i processi sono reversibili e la variazione totale di entropia $\Delta\tilde{S}$ è nulla.

6.5 Significato termodinamico del lavoro minimo

Il lavoro massimo prodotto dal sistema nel passaggio dal suo stato iniziale a quello finale è uguale in modulo e opposto in segno al lavoro minimo

$$W_{\min} = \Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S$$

che deve essere fatto dalla sorgente di lavoro per riportare il sistema nel suo stato iniziale.

Un significato termodinamico interessante può essere attribuito al lavoro minimo. Sia \tilde{S} l'entropia totale del sistema e dell'ambiente. Se il sistema è in equilibrio con l'ambiente, \tilde{S} è funzione della loro energia totale \tilde{U} , $\tilde{S} = \tilde{S}(\tilde{U})$. Se il sistema non è in equilibrio con l'ambiente, per lo stesso valore dell'energia totale \tilde{U} , la loro entropia totale differisce da $\tilde{S}(\tilde{U})$ di un qualche quantitativo $\Delta\tilde{S} < 0$. In figura 6.2, la linea in viola è il grafico della funzione $\tilde{S} = \tilde{S}(\tilde{U})$ e la lunghezza del segmento BC è $-\Delta\tilde{S}$. Il segmento AB rappresenta la variazione di energia totale quando il sistema passa reversibilmente dallo stato iniziale A di equilibrio con l'ambiente allo stato finale corrispondente al punto B . In altre parole, questo segmento rappresenta il lavoro minimo che deve essere fatto da qualche sorgente di lavoro sul sistema per portarlo dallo stato di equilibrio con l'ambiente allo stato B .

Poiché il sistema è una parte molto piccola del sistema complessivo, i processi che avvengono in esso causano una variazione relativa trascurabile dell'energia totale e dell'entropia totale. La figura 6.2 mostra quindi che

$$\Delta\tilde{S} = -\frac{d\tilde{S}(\tilde{U})}{d\tilde{U}}W_{min} = -\frac{1}{T_0}W_{min},$$

per la relazione tra derivata dell'entropia rispetto all'energia e temperatura. Perciò

$$\Delta\tilde{S} = -\frac{W_{min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta U - T_0\Delta S + P_0\Delta V) \quad (6.13)$$

Questa formula determina di quanto l'entropia di un sistema chiuso SISTEMA + AMBIENTE differisce dal suo valore più grande possibile, se il corpo non è in equilibrio con l'ambiente; ΔU , ΔS e ΔV sono qui le differenze tra l'energia, entropia e volume del sistema e i loro valori in uno stato di completo equilibrio.

6.6 Sistema in interazione con bagni generali

La formula (6.13) per la variazione totale di entropia, può essere riscritta in modo da riconoscere immediatamente la variazione di entropia dell'ambiente

$$\Delta\tilde{S} = \Delta S + \underbrace{\left(-\frac{1}{T_0}\Delta U + \frac{P_0}{T_0}\Delta V\right)}_{\Delta S_0}.$$

Infatti, l'ambiente è un *bagno di calore e di pressione*, cioè tale che in conseguenza di scambi energetici con il sistema non varia la sua temperatura e la sua pressione, per cui lo sviluppo di Taylor di

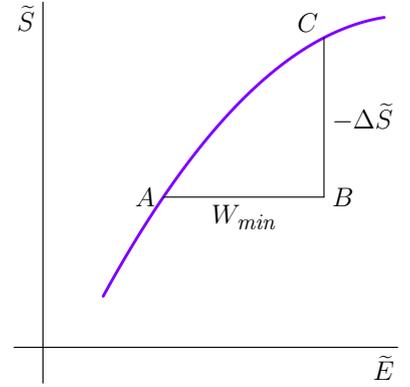


Figura 6.2: Entropia del sistema totale in funzione dell'energia totale.

$S_0(U_0 - U', V_0 - V')$ non contiene termini superiori al primo ordine,

$$\begin{aligned} S_0(U_0 - U', V_0 - V') &= S_0(U_0, V_0) - \frac{\partial S_0}{\partial U_0} U' - \frac{\partial S_0}{\partial V_0} V' \\ &= -\frac{1}{T_0} U' - \frac{P_0}{T_0} V'. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Dunque,

$$\Delta S_0 = \frac{\partial S_0}{\partial U_0} \Delta U_0 + \frac{\partial S_0}{\partial V_0} \Delta V_0 = -\frac{1}{T_0} \Delta U - \frac{P_0}{T_0} \Delta V$$

dove, nel secondo passaggio, si sono usate le definizioni di temperatura e pressione e le leggi di conservazione $\Delta V_0 = -\Delta V$ e $\Delta U_0 = -\Delta U$.

Analogamente, si può considerare una ambiente che sia anche un bagno rispetto al potenziale chimico μ_0 , che è coniugato al numero di particelle. In questo caso,

$$\begin{aligned} S_0(U_0 - U', V_0 - V', N_0 - N') &= S_0(U_0, V_0) - \frac{\partial S_0}{\partial U_0} U' - \frac{\partial S_0}{\partial V_0} V' + \frac{\partial S_0}{\partial N_0} N' \\ &= -\frac{1}{T_0} U' - \frac{P_0}{T_0} V' + \frac{\mu_0}{T_0} N' \end{aligned} \quad (6.15)$$

La formula più generale per la variazione di entropia dell'ambiente è dunque

$$\Delta S_0 = -\frac{1}{T_0} \Delta U - \frac{P_0}{T_0} \Delta V + \frac{\mu_0}{T_0} \Delta N,$$

da cui segue la variazione totale di entropia

$$\Delta \tilde{S} = -\frac{1}{T_0} (\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V - \mu_0 \Delta N) \quad (6.16)$$

(avendo assunto costante il numero totale di particelle e quindi $\Delta N_0 = -\Delta N$).

Ancora più in generale, per un bagno rispetto alle variabili estensive U_0 e Y_0 , si ha

$$S_0(U_0 - U', Y_0 - Y') = S_0(U_0, Y_0) - \frac{1}{T_0} U' - \frac{F_0}{T_0} \cdot Y' \quad (6.17)$$

dove F_0 sono le variabili intensive costanti coniugate alle Y_0 . Se valgono le leggi di conservazione $\Delta U = -\Delta U_0$ e $\Delta Y = -\Delta Y_0$ allora la variazione totale di entropia è

$$\Delta \tilde{S} = -\frac{1}{T_0} (\Delta U - T_0 \Delta S + F_0 \cdot \Delta Y) \quad (6.18)$$

7

Disponibilità e potenziali termodinamici

Indice

7.1	Disponibilità e condizioni di equilibrio	51
7.2	Potenziale di Helmholtz	53
7.3	Potenziale di Gibbs	55
7.4	Entalpia e potenziale di Landau	58
7.5	Vincoli esterni ed interni	59

7.1 Disponibilità e condizioni di equilibrio

Riprendiamo la formula (6.11) per il lavoro massimo e osserviamo che se introduciamo adesso la funzione

$$\mathcal{A} = U - T_0 S + P_0 V, \quad (7.1)$$

la possiamo riscrivere come

$$|W| \leq -\Delta U - P_0 \Delta V + T_0 \Delta S = |W_{\max}| = -\Delta \mathcal{A}, \quad (7.2)$$

essendo T_0 e P_0 costanti. La nuova quantità, \mathcal{A} , è chiamata la *disponibilità* del sistema. Si osservi che, dal momento che T_0 e P_0 , invece di T e P , entrano nella sua definizione, \mathcal{A} non è una proprietà solo del sistema, ma del sistema in un dato ambiente. La disponibilità è una funzione che è stata più comunemente impiegata dagli ingegneri che dai fisici, e il nome esprime tecnicamente l'importante proprietà di misurare la quantità massima di lavoro utile che può essere estratto da un sistema (ad esempio una caldaia) durante un dato cambiamento in un dato ambiente, che è esattamente cioè che fornisce la formula (7.2), che stabilisce appunto che il lavoro massimo utile che un sistema può fornire in una data trasformazione termodinamica è pari alla diminuzione della sua disponibilità.

Riotteniamo questo risultato, considerando solo variazioni reversibili, dato che è immediato dalla seconda legge che solo queste variazioni forniscono la maggior quantità di lavoro. Per ogni variazione

infinitesima di entropia e volume, si ha

$$\delta\mathcal{A} = \frac{\partial U}{\partial S} \delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \delta V - T_0 \delta S + P_0 \delta V$$

e quindi

$$\delta\mathcal{A} = (T - T_0) \delta S - (P - P_0) \delta V,$$

essendo $T = \partial U / \partial S$ e $P = -\partial U / \partial V$ rispettivamente la temperatura e la pressione del sistema. Se il cambiamento è reversibile, $-T \delta S$ è il calore estratto dal sistema, che può essere impiegato trasferendolo ad una macchina di Carnot ideale che lavora tra le temperatura T e T_0 . Il lavoro fatto dalla macchina e sarà quindi $-(T - T_0) \delta S$. Se al sistema è consentito di espandersi reversibilmente di una quantità δV , una pressione aggiuntiva $(P - P_0)$ deve essere applicata esternamente, e il lavoro utile di espansione viene eseguito contro che la pressione aggiuntiva, il lavoro rimanente fatto dal sistema non è utile, essendo speso nello spingere indietro l'atmosfera (o qualsiasi altra fonte passiva della pressione esterna P_0). Quindi $(P - P_0) \delta V$ è il lavoro utile, e la somma dei due termini di lavoro dà $-\delta\mathcal{A}$. Perciò la diminuzione di \mathcal{A} è una misura del lavoro massimo utile a disposizione.

Questa interpretazione di \mathcal{A} suggerisce che \mathcal{A} debba assumere un valore minimo quando $T = T_0$ e $P = P_0$, perché in tal caso il sistema è in equilibrio con l'ambiente circostante e non può agire come sorgente di lavoro utile, cioè che valga l'equazione

$$\delta\mathcal{A} = 0. \quad (7.3)$$

Si dimostra facilmente che il punto stazionario di \mathcal{A} è unico ed è un minimo. Infatti, quando il sistema "SISTEMA + AMBIENTE" è lasciato a se stesso e non compie alcun lavoro ed evolve fin tanto che non raggiunge uno stato finale in cui l'entropia totale non assume il suo valore massimo. Ma la variazione totale di entropia è data la formula (6.13), che, in termini di variazione di disponibilità può essere riscritta come

$$\Delta\tilde{S} = -\frac{\Delta\mathcal{A}}{T_0}. \quad (7.4)$$

Quindi il massimo di \tilde{S} è in corrispondenza con il minimo di \mathcal{A} . In virtù della concavità dell'entropia del sistema totale, la condizione di stazionarietà di \mathcal{A} è dunque anche condizione sufficiente affinché ci sia un solo punto stazionario, e che esso sia un minimo.

Vale dunque il seguente principio di minimo:

Se i vincoli di un sistema, il cui ambiente esterno è mantenuto a temperatura e pressione costanti, sono alterati in modo da non comportare alcun lavoro o calore diversi da quello fornito o assorbito dall'ambiente, lo stato di equilibrio del sistema è tale da minimizzare la disponibilità del sistema. (7.5)

Questo è l'enunciato più generale del principio variazionale fondamentale della termodinamica che contiene come caso particolare il principi di massima entropia. Infatti, per un sistema isolato, U rimane costante, e la condizione che \mathcal{A} assume un valore minimo è uguale alla condizione che la sua entropia S sia massima.

7.2 Potenziale di Helmholtz

Consideriamo un sistema di volume costante V in contatto termico con un ambiente a temperatura T_0 . Allora la sua disponibilità, per il principio (7.5), assume il valore di equilibrio

$$\min_S [U(S, V, N) + P_0 V - T_0 S] \quad (7.6)$$

Si osservi che avendo assunto che il volume del sistema è costante, la pressione $P = -\partial U / \partial V$ del sistema non è necessariamente uguale a P_0 : nella (7.3) si ha $dV = 0$ in modo che $P - P_0$ è indeterminato. Poiché $P_0 V$ è una costante, possiamo ometterla e considerare $\mathcal{A}_{\text{eq}} - P_0 V$. Inoltre possiamo denotare T_0 con T nella (7.17). La funzione così ottenuta,

$$F(T, V, N) = \min_S [U(S, V, N) - TS] , \quad (7.7)$$

è detta *energia libera* o *potenziale di Helmholtz* ed è una funzione solo delle variabili del sistema. Si osservi che essa può essere equivalentemente definita come

$$F(T, V, N) = \min_U [U - TS(U, V, N)] , \quad (7.8)$$

Nel libri di termodinamica l'energia libera è di solito scritta nella forma compatta

$$F = U - TS . \quad (7.9)$$

È importante aver chiaro che questa scrittura presuppone implicitamente i seguenti passaggi. La minimizzazione rispetto a S nella (7.34) fornisce l'equazione

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T . \quad (7.10)$$

Per il criterio di stabilità termodinamica, la derivata seconda della funzione U rispetto a S è non nulla, $\partial^2 U / \partial S^2 \neq 0$, dunque l'equazione (7.10) può essere invertita rispetto ad S , ottenendo così la funzione $U = U^\sharp(T, V, N)$. Inserendo questa funzione in $S(U, V, N)$ si ottiene $S = S(U^\sharp(T, V, N), V, N) = S^\sharp(T, V, N)$. Finalmente, si ottiene

$$F(T, V, N) = U^\sharp(T, V, N) - TS^\sharp(T, V, N) = U - TS.$$

Questo è il modo corretto di intendere l'eq. (7.10). Equivalentemente, si può partire dalla definizione (7.8) e procedere in modo analogo.

Il potenziale di Helmholtz ha le caratteristiche di un "potenziale" vero e proprio quando il sistema in considerazione è un sistema composto i cui stati di equilibrio vincolati sono descritti da opportune variabili interne \mathcal{Y} . Allora, come caso particolare di (7.5), si ha il seguente principio:

Il valore di equilibrio di un qualunque parametro interno \mathcal{Y} di un sistema in contatto termico con un bagno a valore costante di temperatura T_0 è tale da minimizzare il potenziale di Helmholtz $F(T, V, N, \mathcal{Y})$ sull'insieme degli stati di equilibrio vincolati per cui $T = T_0$ e il volume totale V del sistema è costante. (7.11)

In formule, i valori di equilibrio \mathcal{Y}_{eq} delle variabili interne \mathcal{Y} sono le soluzioni dell'equazione

$$\delta F = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial F}{\partial \mathcal{Y}} = 0. \quad (7.12)$$

e in corrispondenza di questi valori si ha l'energia libera di equilibrio del sistema composto in assenza di vincoli interni

$$F_{\text{eq}} = \min_{\mathcal{Y}} F(\mathcal{Y}) = F(\mathcal{Y}_{\text{eq}}). \quad (7.13)$$

Questo implica che in un processo spontaneo a volume costante di un sistema in contatto termico con l'ambiente, l'energia libera diminuisce fino a che non raggiunge il suo valore minimo di equilibrio, vale a dire

$$\Delta F \leq 0 \quad (7.14)$$

Se, invece il processo viene fatto avvenire reversibilmente compiendo lavoro su una sorgente reversibile di lavoro, il lavoro massimo ottenibile è

$$|W_{\text{max}}| = -\Delta F \quad (7.15)$$

Inoltre, per processi di questo tipo la (7.4) diventa

$$\Delta \tilde{S} = -\frac{\Delta F}{T_0}, \quad (7.16)$$

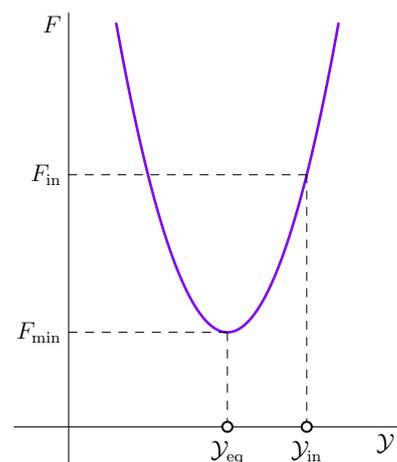


Figura 7.1: Energia libera in funzione delle variabili interne \mathcal{Y} che inizialmente hanno il valore \mathcal{Y}_{in} . Il sistema è in contatto termico con l'ambiente e a volume costante. Se i vincoli vengono rimossi, il sistema evolve spontaneamente fino a che le variabili \mathcal{Y} non assumono il valore di equilibrio $\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_{\text{eq}}$ in corrispondenza del quale l'energia libera è minima. Se anziché evolvere spontaneamente il sistema è collegato ad una sorgente reversibile di lavoro, il lavoro massimo che può produrre è $-\Delta F = F_{\text{in}} - F_{\text{min}}$.

Dunque la (7.14) non è altro che la legge di aumento dell'entropia per il sistema totale formato dal sistema in considerazione e dall'ambiente esterno. Si osservi l'importanza delle variabili vincolate \mathcal{Y} : il sistema deve essere inizialmente in uno stato di non equilibrio, ossia in un stato di equilibrio vincolato descritto dalle variabili \mathcal{Y} , di modo che il suo stato non è definito solo da T , V e N , altrimenti la costanza di queste quantità significherebbe che nessun processo potrebbe di fatto verificarsi.

Il nome "energia libera" nasce dalla seguente osservazione: in un processo a T costante, $\delta F = \delta U - \delta(TS) = \delta U - T \delta S$. Ma $T \delta S$ è il calore infinitesimo ceduto al bagno di calore e quindi δF è la parte di δU che è "libera", ad esempio, per produrre lavoro utile.

ESEMPIO Come illustrazione dell'uso del potenziale di Helmholtz, consideriamo un sistema composto formato da due sistemi semplici separati da un pistone mobile diatermico e impermeabile, come in figura 7.2. I due sottosistemi sono ciascuno in contatto termico con un ambiente esterno a temperatura T . In questo caso la variabile \mathcal{Y} è il volume di uno dei due sistemi, diciamo il sistema A . Allora

$$F = U - TS = U_A(T, V_A, N_A) + U_B(T, V - V_A, N_B) - TS,$$

per cui la condizione di minimo data dalla (7.12) diventa

$$\frac{\partial F}{\partial V_A} = \left. \frac{\partial U_A}{\partial V_A} \right|_{T, N_A} - \left. \frac{\partial U_B}{\partial V_B} \right|_{T, N_B} = 0,$$

che non è altro che la condizione di uguaglianza delle pressioni, vale a dire,

$$P_A(T, V_A, N_A) = P_B(T, V - V_A, N_B).$$

Questa equazione fornisce il valore di equilibrio di V_A .

7.3 Potenziale di Gibbs

Consideriamo un sistema in contatto termico e meccanico con un ambiente a temperatura costante T_0 e pressione costante P_0 per cui tutte le parti del sistema hanno la stessa pressione P_0 e la stessa temperatura T_0 . Allora la sua disponibilità, per il principio (7.5), assume il valore di equilibrio

$$\min_{S, V} [U(S, V, N) + P_0 V - T_0 S] \quad (7.17)$$

Denotiamo T_0 e P_0 rispettivamente con T e P e consideriamo la funzione

$$G(T, P, N) = \min_{S, V} [U(S, V, N) - TS], \quad (7.18)$$

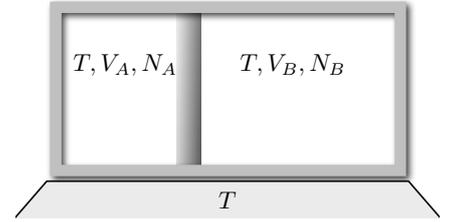


Figura 7.2: Due gas in un sistema cilindro-pistone: il gas a sinistra contiene N_A molecole e occupa un volume V_A , mentre il gas destra contiene N_B molecole e occupa un volume V_B . Tutte le pareti, incluso il pistone, sono diatermiche e il sistema è in contatto termico con un ambiente esterno a temperatura T , quindi tutti i sistemi sono alla temperatura T . Il volume totale $V_A + V_B$ è costante.

Questa funzione è detta *energia libera di Gibbs* o *potenziale di Gibbs* ed è una funzione solo delle variabili del sistema.

Se adesso assumiamo che il sistema sia composto con vincoli interni \mathcal{Y} , analogamente a prima, si ha il seguente principio variazionale: (7.5).

Il valore di equilibrio di un qualunque parametro interno \mathcal{Y} di un sistema in contatto termico e meccanico con un bagno a valori costanti di temperatura T_0 e pressione P_0 è tale da minimizzare il potenziale di Gibbs $G(T, P, \mathcal{Y})$ sull'insieme degli stati di equilibrio vincolati per cui $T = T_0$ e $P = P_0$. (7.19)

Analogamente a prima, si hanno le equazioni

$$\delta G = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial G}{\partial \mathcal{Y}} = 0, \quad (7.20)$$

$$G_{\text{eq}} = \min_{\mathcal{Y}} G(\mathcal{Y}) = G(\mathcal{Y}_{\text{eq}}). \quad (7.21)$$

Inoltre si ha

$$\Delta G \leq 0 \quad (7.22)$$

per processi spontanei a pressione costante di un sistema in contatto termico con l'ambiente,

$$|W_{\text{max}}| = -\Delta G \quad (7.23)$$

quando il processo viene fatto avvenire reversibilmente compiendo lavoro su una sorgente reversibile di lavoro, e

$$\Delta \tilde{S} = -\frac{\Delta G}{T_0}, \quad (7.24)$$

per la variazione totale di entropia di SISTEMA + AMBIENTE.

La giustificazione della scrittura compatta

$$G = U + PV - TS. \quad (7.25)$$

è analoga a quella data per (7.9): la minimizzazione rispetto a S e V nella fornisce l'equazioni

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = P. \quad (7.26)$$

Essendo U una funzione convessa, procedendo in modo analogo per il potenziale di Helmholtz, si ottiene la (7.25) per $U = U^\sharp(T, P, N)$, $V = V^\sharp(T, P, N)$ e $S = S^\sharp(T, P, N)$.

Il potenziale di Gibbs è una funzione naturale delle variabili $T, P, N = (N_1, N_2, \dots)$, ed è particolarmente conveniente da utilizzare nell'analisi dei problemi che coinvolgono costanti T e P . Innumerevoli processi di comune esperienza si verificano in contatto con l'atmosfera, e quindi a valori costanti di temperatura e pressione. Spesso un processo di interesse si verifica in un piccolo sottosistema di un sistema più grande che agisce sia da bagno termico sia da bagno di pressione (come nella fermentazione dell'uva in una grande botte).

Il potenziale di Gibbs un sistema a più componenti è legato ai potenziali chimici dei singoli componenti, in quanto $G = U - TS + PV$ e inserendo la relazione di Eulero $U = TS - PV + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N}$, troviamo

$$G = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N} = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots \quad (7.27)$$

Così, per un sistema con un singolo componente il potenziale di Gibbs per particella è identico con μ è

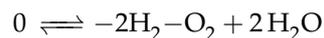
$$g = \frac{G}{N} = \mu \quad (7.28)$$

ma per un sistema a più componenti

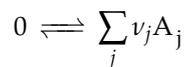
$$g = \frac{G}{N} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{x} = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \dots + \mu_r x_r \quad (7.29)$$

dove x_i è la frazione molecolare (N/N_i) del componente i -esimo. Pertanto, il potenziale chimico coincide con potenziale di Gibbs per particella nei sistemi con un singolo componente.

ESEMPIO: REAZIONE CHIMICHE La termodinamica delle reazioni chimiche è una particolare importante applicazione del potenziale di Gibbs. Si consideri ad esempio la reazione chimica $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ nella forma



Allora $-2, -1, +2$ sono i coefficienti stechiometrici della reazione. Per una reazione chimica generale si scrive



dove A_j sono i componenti chimici e v_j i corrispondenti coefficienti stechiometrici.

I vincoli interni per una reazione chimica sono i numeri di particelle N_j di ciascuna singola specie chimica. Questi numeri non sono indipendenti, ma devono variare proporzionalmente al coefficiente stechiometrico,

$$\frac{\delta N_1}{v_1} = \frac{\delta N_2}{v_2} = \dots \equiv \delta \mathcal{N}$$

per cui

$$\delta N_j = \nu_j \delta \mathcal{N}$$

Per una variazione δN_j di questi numeri, il potenziale di Gibbs subisce una variazione

$$\delta G = \sum_j \mu_j \delta N_j = \left(\sum_j \nu_j \mu_j \right) \delta \mathcal{N}$$

Quindi, per la (7.20), la condizione di equilibrio di una reazione chimica è

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0. \quad (7.30)$$

dove la ν sono i coefficienti stechiometrici definite nella sezione 2.9. La variazione del potenziale di Gibbs

7.4 Entalpia e potenziale di Landau

Ci sono altri due potenziali termodinamici importanti. Se il bagno con cui il sistema interagisce è soltanto isobarico, ma non termico, e i processi sono isoentropici, la disponibilità di equilibrio è un caso particolare della (7.17),

$$\min_V [U(S, V, N) + P_0 V], \quad (7.31)$$

dove si è ommesso il termine $T_0 S$ che è assunto costante. La funzione di stato che ne risulta,

$$H(S, P, N) = \min_V [U(S, V, N) + PV], \quad (7.32)$$

è detta *entalpia*. Se invece si considerano processi a volume costante di un sistema in contatto con un bagno a temperatura costante T_0 e potenziale chimico costante μ_0 , si deve considerare la formula più generale della disponibilità, associata alla (6.16), vale a dire

$$\mathcal{A} = U - T_0 S + P_0 V - \mu_0 N. \quad (7.33)$$

Il potenziale termodinamico che ne risulta

$$\Omega(T, V, \mu) = \min_{S, N} [U(S, V, N) - TS + \mu N], \quad (7.34)$$

è detto *potenziale di Landau* o *potenziale gran canonico* (il termine PV non compare perchè $P_0 V$ è costante).

Per questi due potenziali si hanno i seguenti principi di minimo analoghi a quelli che abbiamo già incontrato.

Il valore di equilibrio di un qualunque parametro interno \mathcal{Y} di un sistema in contatto meccanico con un ambiente esterno a valore costante di pressione P_0 è tale da minimizzare l'entalpia $H(S, P, N, \mathcal{Y})$ sull'insieme degli stati di equilibrio vincolati per cui $P = P_0$. (7.35)

Il valore di equilibrio di un qualunque parametro interno \mathcal{Y} di un sistema a volume costante in contatto con un bagno a temperatura costante T_0 e potenziale chimico costante μ_0 è tale da minimizzare il potenziale di Landau $\Omega(V, T, \mu, \mathcal{Y})$ sull'insieme degli stati di equilibrio vincolati per cui $T = T_0$ e $\mu = \mu_0$. (7.36)

7.5 Vincoli esterni ed interni

Occorre aver chiara la distinzione tra vincoli esterni e vincoli interni e i due diversi sensi di minimizzazione che abbiamo incontrato. I vincoli esterni, Y definiscono il bagno: il bagno è tale che le variabili coniugate F restano costanti in conseguenza dell'interazione con il sistema. I vincoli interni \mathcal{Y} descrivono i possibili stati interni del sistema. Il potenziale termodinamico rispetto a Y è una funzione $\Phi_Y = \Phi_Y(F, \mathcal{Y})$ della variabile intensiva coniugata F e dei vincoli interni che è definito (a meno di termini costanti) come la disponibilità all'equilibrio a valori costanti dei vincoli interni e per $F_0 = F$:

$$\Phi_Y(F, \mathcal{Y}) = \min_{\mathcal{Y}} [U - FY] \quad (7.37)$$

I valori di equilibrio delle variabili interne in assenza di vincoli interni corrispondono invece ai valori $\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_{\text{eq}}$ per cui il potenziale $\Phi_Y(F, \mathcal{Y})$ è minimo.

8

Trasformate di Legendre

Indice

8.1	Trasformata di Legendre di funzioni lisce	61
8.2	Trasformata di Legendre-Fenchel	64
8.3	Trasformata di Legendre di funzioni concave	65
8.4	Estensione a più variabili	65

8.1 Trasformata di Legendre di funzioni lisce

La nozione di trasformata di Legendre ha le sue radici nel seguente problema. Sia data una relazione funzionale della forma $y = f(x)$ (Per il momento ci limitiamo al caso di una sola variabile indipendente.) Si cerca un metodo dove le derivate

$$p = \frac{dy}{dx} \tag{8.1}$$

possono essere considerate come variabili indipendenti senza sacrificare niente dell'informazione contenuta nella relazione funzionale di partenza. Questo problema matematico calza a pennello alla termodinamica: se y è per esempio l'energia interna e x l'entropia, questo corrisponde al problema di trovare una rappresentazione della relazione fondamentale in cui la temperatura è la variabile indipendente; più in generale, il problema è quello di passare da variabili indipendenti estensive a variabili indipendenti intensive.

Questo problema ha la sua controparte in geometria e in alcuni altri campi della fisica. La soluzione del problema, impiegando la tecnica matematica delle trasformazioni di Legendre, è più intuitiva quando se ne dà un'interpretazione geometrica. Geometricamente, la relazione funzionale $y = f(x)$ è rappresentata da una curva in uno spazio bidimensionale con coordinate cartesiane x e y e la derivata $p = f'(x)$ è la pendenza di questa curva. Ora, se desideriamo considerare p come variabile indipendente al posto di x , il primo impulso

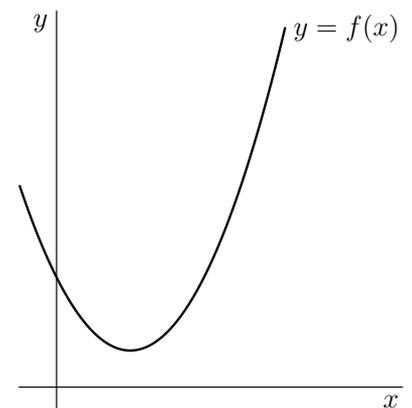


Figura 8.1: Relazione fondamentale $y = f(x)$.

potrebbe essere semplicemente di eliminare x usando le equazioni $y = f(x)$ e $p = f'(x)$, con ciò ottenendo y come un funzione di p , cioè $y = g(p)$. Un momento di riflessione indica, tuttavia, che in questo modo si sacrificerebbe un po' di contenuto matematico della relazione fondamentale $y = f(x)$ perché è chiaro, da un punto di vista geometrico, che la conoscenza di y come funzione della pendenza p non permettere di ricostruire la curva $y = f(x)$. Infatti, ciascuna delle curve traslate mostrate in figura 8.2 corrisponde bene allo stesso modo alla relazione $g = g(p)$. Da un punto di vista analitico la relazione $y = g(p)$ è un'equazione differenziale del primo ordine, e la sua integrazione dà $y = f(x)$ solo a meno di una costante indeterminata di integrazione. Pertanto si vede che accettare $y = g(p)$ come un'equazione di base al posto di $y = f(x)$ comporterebbe il sacrificio di alcune informazioni originariamente contenute nella relazione fondamentale. Nonostante la desiderabilità di avere p come una variabile matematicamente indipendente questo sacrificio di contenuto informativo del formalismo sarebbe essere completamente inaccettabile.

LA TRASFORMATA DI LEGENDRE PER FUNZIONI LISCE La soluzione al problema è fornita dalla dualità tra la convenzionale geometria dei punti e la geometria di Pluecker delle linee. Il concetto essenziale della geometria delle linee è che una data curva può essere rappresentata bene allo stesso modo (a) come l'involuppo della famiglia di rette tangenti, figura 8.3, o (b) come il luogo dei punti soddisfacente la relazione $y = f(x)$. Qualsiasi equazione che ci consente di costruire la famiglia delle linee tangenti pertanto determina la curva tanto bene quanto la relazione $y = f(x)$.

Così come ogni punto del piano è descritto da il due numeri x e y , così ogni linea retta nel $y = px - \ell$ piano può essere descritta da due numeri p e ℓ , dove p è la pendenza della linea e ℓ è la sua intersezione con l'asse delle ordinate cambiata di segno. (il cambiamento di segno è puramente convenzionale: si sceglie questa convenzione perché fornisce l'usuale trasformata di Legendre). Così come la relazione $y = f(x)$ seleziona un sottoinsieme di tutti possibili punti (x, y) , la relazione che fornisce ℓ in funzione di p , che denoteremo $\ell = f^*(p)$, seleziona un sottoinsieme di tutte le possibili linee (p, ℓ) .

Assumiamo che la funzione $f(x)$ sia liscia e strettamente convessa. Allora la conoscenza dell'intersezione con l'asse delle ordinate delle linee tangenti come funzione della pendenza ci consente di costruire la famiglia di linee tangenti e quindi la curva di cui sono l'involuppo. Così la relazione $\ell = f^*(p)$ è completamente equivalente alla relazione fondamentale $y = f(x)$. In questa relazione la variabile indipendente è p , così che l'equazione $\ell = f^*(p)$ fornisce una solu-

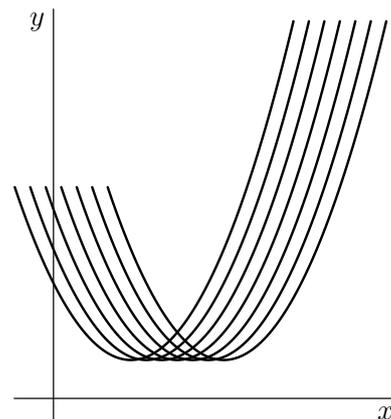


Figura 8.2: Curve traslate della relazione fondamentale.

zione completa e soddisfacente del problema. Siccome la relazione $\ell = f^*(p)$ è matematicamente equivalente alla relazione $y = f(x)$, anche essa può essere considerata la relazione fondamentale. Più precisamente, diremo che $y = f(x)$ è la relazione fondamentale nella "rappresentazione y " mentre $\ell = f^*(p)$ è la relazione fondamentale nella "rappresentazione ℓ ".

La domanda che ora si pone è come calcolare la relazione $\ell = g(p)$ se è data la relazione $y = f(x)$. L'operazione matematica appropriata è nota come un *trasformazione di Legendre*: $\ell = f^*(p)$ è la trasformata di Legendre di $y = f(x)$.

Consideriamo la retta tangente che passa per il punto (x, y) e ha una pendenza $p = f'(x)$, come in figura 8.4. Se l'intercetta con l'asse y è $-\ell$, allora

$$p = \frac{y - (-\ell)}{x - 0} = \frac{y + \ell}{x} \Rightarrow \ell = px - y \quad (8.2)$$

Supponiamo adesso che sia data l'equazione $y = f(x)$. Per il criterio di stabilità termodinamica, la derivata seconda della funzione f è non nulla, $f''(x) \neq 0$, dunque l'equazione

$$p = \frac{dy}{dx} \quad (8.3)$$

può essere invertita e si determina $x = x(p)$. Allora,

$$\ell = f^*(p) = px(p) - f(x(p)) \quad (8.4)$$

Il problema inverso è quello di ritrovare la relazione $y = f(x)$ se è nota la relazione $\ell = f^*(p)$. Prendendo il differenziale di $f^*(p) = px - y$ e tenendo conto che $dy = p dx$ si ottiene

$$d\ell = p dx + x dp - dy = p dx + x dp - p dx = x dp$$

ovvero

$$x = \frac{d\ell}{dp} \quad (8.5)$$

Eliminando ℓ e p dalle equazioni (8.5) e $\ell = px - y$, si ottiene la relazione $y = f(x)$.

ESEMPIO Sia $y = ax^2$. Allora

$$p = \frac{dy}{dx} = 2ax \Rightarrow x(p) = \frac{p}{2a}$$

da cui

$$\ell = px - ax^2 = p \frac{p}{2a} - a \frac{p^2}{4a^2} = \frac{p^2}{4a}$$

Vediamo adesso l'inverso. Sia $\ell = p^2/(4a)$. Allora

$$x = \frac{d\ell}{dp} = \frac{p}{2a} \Rightarrow p = 2ax$$

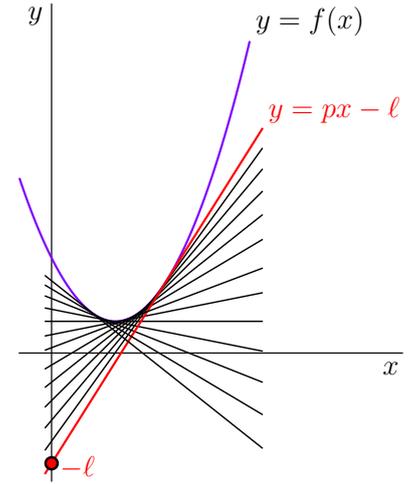


Figura 8.3: Involuppo della famiglia di rette tangenti alla curva nel piano x - y che rappresenta la relazione fondamentale $y = f(x)$. La legge che dà ℓ in funzione della pendenza p , cioè $\ell = f^*(p)$ e quella che dà y in funzione di x , cioè $y = f(x)$, sono due rappresentazioni equivalenti della stessa curva.

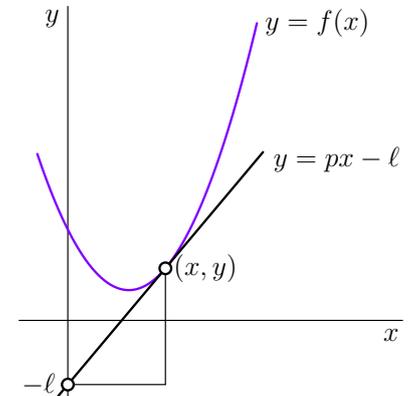


Figura 8.4: Costruzione geometrica della trasformata di Legendre.

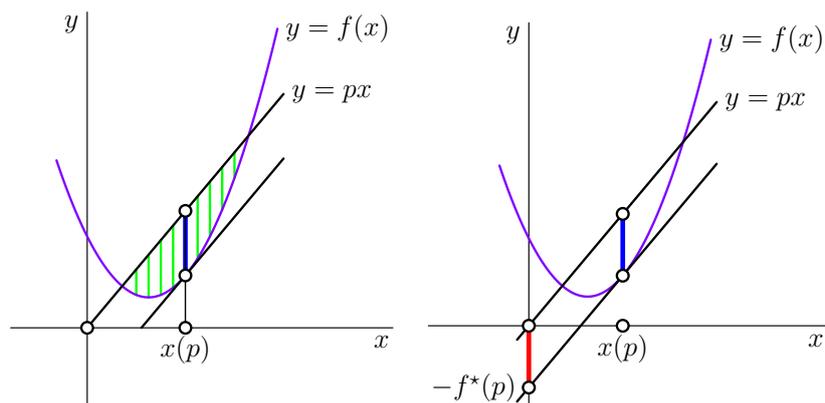


Figura 8.5: A SINISTRA. Per p fissato, i diversi valori della funzione $\ell(p, x) = px - f(x)$ sono rappresentati dalle lunghezze dei segmenti verticali (in verde). Il segmento blu corrisponde al massimo della funzione. L'estremo superiore si ha in corrispondenza del valore $x = x(p)$ che, se la funzione è differenziabile, è la soluzione dell'equazione $f'(x) = p$.

A DESTRA. Dimostrazione geometrica dell'equivalenza (a meno di un segno) tra la definizione (??) e la definizione data in 8.1.

da cui

$$y = px - \ell = (2ax)x - \frac{(2ax)^2}{4a} = 2ax^2 - ax^2 = ax^2$$

La simmetria tra la trasformata di Legendre e la sua inversa è indicata dal seguente confronto schematico:

$y = f(x)$	$\ell = f^*(p)$
$p = \frac{dy}{dx}$	$x = \frac{d\ell}{dp}$
$\ell = px - y$	$y = px - \ell$
eliminazione di x e y fornisce:	eliminazione di p e ℓ fornisce:
$\ell = f^*(p)$	$y = f(x)$

8.2 Trasformata di Legendre-Fenchel

Per come è stata definita, la trasformazione di Legendre non si applica a una funzione non liscia (come è, in effetti, la relazione fondamentale di sistemi che hanno transizioni di fase). Questo può essere ovviato, passando alla seguente definizione:

$$f^*(p) = \max_x [px - f(x)] = -\min_x [f(x) - px], \quad (8.6)$$

dove l'estremo superiore è calcolato tra tutti i punti x nel dominio della funzione. Per una funzione liscia si ritrova la (8.4) in quanto l'estremo superiore di $\ell(x, p) = px - f(x)$ si raggiunge per $x = x(p)$ soluzione $p = f'(x)$ (ed è proprio un massimo, in quanto $\partial^2 \ell(x, p) / \partial x^2 = -f''(x) \leq 0$, essendo f convessa).

La (8.6) fornisce una definizione molto generale di trasformata di Legendre. Nella letteratura matematica, questa trasformazione è nota anche come trasformata di *Legendre-Fenchel* in onore del matematico Werner Fenchel (1905-1988) che generalizzò la nozione di trasformata di Legendre. Come le familiari trasformata di Fourier e Laplace, la

trasformata di Legendre prende una funzione $f(x)$ e produce una funzione di una variabile diversa p . Tuttavia, mentre la trasformata di Fourier o Laplace consistono in una integrazione con un nucleo integrale, la trasformata di Legendre utilizza la massimizzazione come procedura di trasformazione.

8.3 Trasformata di Legendre di funzioni concave

Se $g(x)$ è una funzione concava, allora $-g(x)$ è una funzione convessa. Applichiamo la trasformata (8.6) a $-g(x)$

$$h(p) = \max_x [px + g(x)] = - \min_x [-px - g(x)].$$

Allora si può definire $-h(p)$ come la trasformata di Legendre di $g(x)$. Risulta però comodo fare il cambiamento di variabile $\beta = -p$ e definire

$$g^*(\beta) = \min_x [\beta x - g(x)] \quad (8.7)$$

come la trasformata di Legendre di g . In questo modo si ottiene una trasformata per le funzioni concave che è formalmente analoga a quella per le funzioni convesse.

8.4 Estensione a più variabili

La generalizzazione della trasformata di Legendre a funzioni di più variabili è semplice e diretta: se $f(x)$ è una funzione convessa su un dominio convesso in \mathbb{R}^n allora la (8.6) continua a valere a patto di interpretare $x = (x_1, \dots, x_n)$ e $p = (p_1, \dots, p_n)$ come vettori in \mathbb{R}^n e px come il loro prodotto scalare

$$px \equiv \langle p, x \rangle = p_1 x_1 + \dots + p_n x_n.$$

Le proprietà della trasformazione (8.6) sono stabilite dal seguente teorema

Sia $f(x)$ una funzione arbitraria su \mathbb{R}^n . Allora

$$f^*(p) = \max_x [\langle p, x \rangle - f(x)]$$

è una funzione convessa. Se $f(x)$ è convessa allora la trasformata di Legendre è involutiva, cioè,

$$f^{**} \equiv (f^*)^* = f. \quad (8.8)$$

9

Potenziali termodinamici come trasformate di Legendre

Indice

9.1	Potenziali termodinamici e trasformate di Legendre	67
9.2	Relazioni di Maxwell	70
9.3	Funzioni di Massieu	70

9.1 Potenziali termodinamici e trasformate di Legendre

Se da un punto di vista fisico la (7.37) definisce il potenziale termodinamico mediante una condizione di equilibrio con un bagno, dal punto di vista matematico essa è la trasformata di Legendre dell'energia, cambiata di segno, come risulta dal confronto della (7.37) con la (8.6).

I *potenziali termodinamici*, introdotti nel capitolo precedente in termini di disponibilità (o, equivalentemente di entropia totale) possono in effetti essere definiti in maniera indipendente come trasformate di Legendre dell'energia. In questa sezione verranno brevemente passati in rassegna secondo questo punto di vista. Per semplicità, consideriamo un fluido semplice con un singolo componente, la cui relazione fondamentale può essere espressa come $u = u(s, v)$, dove $u = U/N$, $s = S/N$ e $v = V/N$ sono le variabili per molecola.

ENERGIA LIBERA L'*energia libera di Helmholtz* $f(T, v)$ è il negativo della trasformata di Legendre dell'energia $u(s, v)$ rispetto alla variabile s :

$$-f(u, v) = \max_s [Ts - u(s, v)] ,$$

vale a dire

$$f(u, v) = - \max_s [Ts - u(s, v)] = \min_s [u(s, v) - Ts] . \quad (9.1)$$

Essendo la funzione $u = u(s, v)$ convessa, per invertire la trasformata di Legendre possiamo utilizzare il Teorema (8.8) per $n = 1$ e scrivere

$$u(s, v) = \max_T [Ts + f(T, v)]. \quad (9.2)$$

L'energia libera è un'importante quantità in termodinamica perché in molte situazioni sperimentali è più facile controllare la temperatura anziché l'energia interna. Notare che l'estremo superiore nell'eq. (9.1) è raggiunto per il valore di s che soddisfa l'equazione (assumendo f differenziabile)

$$T = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v \quad (9.3)$$

così è legittimo interpretare la variabile T nell'energia libera come temperatura. Si può pertanto scrivere

$$f(T, v) = u(s^\sharp(T, v), v) - Ts^\sharp(T, v), \quad (9.4)$$

dove $s = s^\sharp(T, v)$ è la soluzione della (9.3), o, in forma abbreviata,

$$f = u - Ts. \quad (9.5)$$

Prendendo il differenziale di ambo i membri della (9.5) e tenendo conto della (5.17), si ottiene

$$df = du - Tds - sdT = -Pdv - sdT, \quad (9.6)$$

da cui

$$\left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T = -p(T, v) \quad (9.7)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_v = -s(T, v) \quad (9.8)$$

(che coincidono, ovviamente, con ciò che si ottiene derivando la (9.4) rispetto a v e a T , usando la regola della derivata di una funzione composta).

L'energia libera di un sistema di N particelle è $F = Nf$ e

$$F = U - TS \quad (9.9)$$

Si osservi che l'eq. (9.6) implica in particolare che per un processo isotermico da uno stato di equilibrio ad un altro, il lavoro fatto dal sistema è dato da

$$L_{i \rightarrow f} = -\Delta F \quad (9.10)$$

L'energia libera, come abbiamo già sottolineato, gioca un ruolo simile all'energia potenziale in meccanica; dato lo stato iniziale di equilibrio

e il lavoro fatto in un processo isoterma, l'equazione (9.10) determina lo stato finale di equilibrio.

ENTALPIA In alcuni casi esso è conveniente lavorare con le variabili s e P . Prendiamo allora una trasformata di Legendre rispetto a v si ottiene l'entalpia

$$h(s, P) = - \max_v [v(-P) - u(s, v)] = \min_v [Pv + u(s, v)] \quad (9.11)$$

Si dimostra facilmente che

$$dh = Tds + vdP \quad (9.12)$$

Questo potenziale è utile per processi che si verificano a pressione costante, dato che in questo caso il cambiamento in $H = Nh$ uguaglia il calore Q assorbito dal sistema,

$$\Delta H = \int TdS = Q. \quad (9.13)$$

L'entalpia è pertanto specialmente utile in chimica, poiché molte reazioni chimiche avvengono a pressione costante.

ENERGIA LIBERA DI GIBBS L'energia libera di Gibbs è la trasformata di Legendre di $u(s, v)$ rispetto a entrambe le variabili:

$$g(T, P) = \min_{s, v} [Pv - Ts + u(s, v)] \quad (9.14)$$

Utilizzando di nuovo il Teorema (8.8), ora per il caso di $n = 2$, cioè per le funzioni di due variabili, si può anche invertire questa trasformata di Legendre doppia e ottenere $u(s, v)$

$$u(s, v) = \max_{p, T} [Ts - pv + g(P, T)]. \quad (9.15)$$

Il differenziale di g è dato da

$$dg = -sdT + vdP \quad (9.16)$$

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, per un sistema ad un solo componente $g = G/N = \mu$

POTENZIALE DI LANDAU In questo caso è conveniente lavorare direttamente con le variabili estensive e considerare la trasformata di Legendre

$$\Omega(\mu, T) = - \max_{S, N} [TS + \mu N - U(S, V, N)] = \min_{S, N} [U(S, V, N) - TS - \mu N]. \quad (9.17)$$

Allora, l'estremo è dato dalle equazioni

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} \quad (9.18)$$

Quindi è corretto interpretare μ come il potenziale chimico. Il potenziale così ottenuto,

$$\Omega(T, \mu) = U - TS - \mu N, \quad \omega = \frac{\Omega}{N} = u - Ts - \mu \quad (9.19)$$

è noto come potenziale grancanonico. Dalla relazione di Gibbs-Duhem (5.16),

$$\Omega = -PV, \quad \omega = -P\rho \quad (9.20)$$

NON CI SONO ALTRI POTENZIALI Dalla relazione di Gibbs-Duhem (5.16) segue che la trasformata di Legendre di U rispetto a tutte le variabili estensive, cioè $U - TS + PV - \mu N$ è identicamente nulla.

RAPPRESENTAZIONI TERMODINAMICHE EQUIVALENTI DELLA RELAZIONE FONDAMENTALE $U = U(S, V, N)$ fornisce una rappresentazione equivalente della relazione fondamentale $S = S(U, V, N)$. Poiché la trasformata di Legendre è invertibile, le funzioni $H = H(S, P, N)$, $F = F(T, V, N)$, $G = G(P, T, N)$ e $\Omega = \Omega(V, P, \mu)$, che sono trasformate di Legendre dell'energia interna $U = U(S, V, N)$, forniscono anch'esse delle rappresentazioni equivalenti della relazione fondamentale.

9.2 Relazioni di Maxwell

Dall'uguaglianza delle derivate miste dei differenziali dei potenziali seguono le cosiddette relazioni di Maxwell tra le derivate delle grandezze termodinamiche fondamentali. Le più importanti sono:

$$du = Tds - Pdv \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s = - \left. \frac{\partial P}{\partial s} \right|_v \quad (9.21)$$

$$df = -Pdv - sdT \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T \quad (9.22)$$

$$dh = Tds + vdP \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_s = \left. \frac{\partial v}{\partial s} \right|_P \quad (9.23)$$

$$dg = -sdT + vdP \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \quad (9.24)$$

9.3 Funzioni di Massieu

Si possono definire altre funzioni termodinamiche in termini di trasformazioni di Legendre eseguendo la trasformazione di Legendre

sul'entropia piuttosto che sull'energia. Cioè, la relazione fondamentale nella forma $S = S(U, V, N)$ può essere presa come funzione su cui la trasformazione viene eseguita. Tali trasformate di Legendre dell'entropia sono state inventate da Massieu nel 1869, quindi prima delle trasformazioni dell'energia introdotte da Gibbs nel 1875. Ci riferiamo alle trasformazioni di entropia come *funzioni di Massieu*. Le funzioni Massieu si rivelano particolarmente utili nella termodinamica di non equilibrio e in meccanica statistica.

Poiché $s = s(u)$ è concava come funzione di u , la sua trasformata di Legendre rispetto a u è data dall'eq. (8.7):

$$\phi(\beta) = \min_u [\beta u - s(u)] \quad (9.25)$$

Si osservi che l'estremo inferiore è raggiunto per il valore di u che soddisfa l'equazione (assumendo s differenziabile)

$$\beta = \frac{\partial s}{\partial u} \quad (9.26)$$

così è legittimo interpretare la variabile β come la temperatura inversa $\beta = 1/T$. Si può dunque scrivere

$$\phi(\beta) = \beta u(\beta) - s(u(\beta)) \quad (9.27)$$

o, in forma abbreviata

$$\phi = \beta u - s = \frac{u - Ts}{T} = \frac{f}{T} = \beta f \quad (9.28)$$

Essendo la funzione $s = s(u)$ concava, per invertire la trasformata di Legendre possiamo utilizzare il Teorema (8.8) per $n = 1$ e scrivere

$$s(u) = \min_{\beta} [\beta u - \phi(\beta)]. \quad (9.29)$$

Altre funzioni di Massieu possono essere considerate e analizzate.

Conseguenze fisiche della stabilità

Indice

10.1	Condizioni locali di convessità	73
10.2	Conseguenze fisiche della stabilità termodinamica	74

10.1 Condizioni locali di convessità

Dalla stabilità termodinamica seguono le condizioni locali di convessità per l'energia interna date dalle disuguaglianze (5.33), (5.34) e (5.35). Per quel che riguarda i potenziali termodinamici, la stabilità termodinamica ha le seguenti conseguenze.

- *Energia libera.* L'energia libera è una funzione concava della temperatura e convessa del volume:

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right|_v \leq 0, \quad \left. \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right|_v \geq 0. \quad (10.1)$$

- *Entalpia.* L'entalpia è una funzione convessa dell'entropia e concava della pressione:

$$\left. \frac{\partial^2 h}{\partial s^2} \right|_P \geq 0, \quad \left. \frac{\partial^2 h}{\partial P^2} \right|_s \leq 0. \quad (10.2)$$

- *Energia libera di Gibbs.* L'energia libera di Gibbs è una funzione concava sia della temperatura sia della pressione

$$\left. \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right|_P \leq 0, \quad \left. \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right|_T \leq 0. \quad (10.3)$$

Inoltre, come funzione di (P, T) , g è concava e quindi vale l'analogo della (5.35):

$$\frac{\partial^2 g}{\partial g^2} \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T} \right)^2 \geq 0. \quad (10.4)$$

Riassumendo, i potenziali termodinamici (l'energia e le sue trasformate di Legendre cambiate di segno) sono funzioni convesse delle loro variabili estensive e funzioni concave delle loro variabili intensive. Similmente, le funzioni di Massieu (l'entropia e le sue trasformate di Legendre) sono funzioni convesse delle loro variabili estensive e funzioni concave delle loro variabili intensive.

10.2 Conseguenze fisiche della stabilità termodinamica

Le condizioni di stabilità pongono vincoli generali sulle *derivate termodinamiche*, ad esempio sulla *capacità termica molare a volume costante*

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v. \quad (10.5)$$

Infatti, dalla (5.27) si ottiene

$$\left. \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \right|_v = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial T}{\partial u} \right|_v = -\frac{1}{T^2 c_v} \leq 0, \quad (10.6)$$

da cui segue che c_v deve essere positivo in un sistema stabile. Questo significa che l'aggiunta di calore a volume costante, necessariamente fa aumentare la temperatura di un sistema stabile.

Un'altra derivata termodinamica importante è la *compressibilità adiabatica*

$$\kappa_s = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_s. \quad (10.7)$$

La (5.34) implica

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right|_s = -\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_s = \frac{1}{v \kappa_s} \geq 0. \quad (10.8)$$

Quindi, κ_s deve essere positivo in un sistema stabile, il che significa che la diminuzione di volume isoentropica necessariamente fa aumentare la pressione di un sistema stabile.

Le conseguenze fisiche più importanti della stabilità sono compatte espresse dal seguente teorema:

L'aggiunta di calore, sia essa a pressione costante o a volume costante, necessariamente fa aumentare la temperatura di un sistema stabile — di più per un processo a volume costante che per uno a pressione costante. E la diminuzione di volume, sia essa isoterma o isoentropica, necessariamente fa aumentare la pressione di un sistema stabile — di più per un processo isoterma che per uno isoentropico. (10.9)

Una parte di questo teorema è già stata dimostrata: le equazioni (10.6) e (10.8) mostrano che l'aggiunta di calore a volume costante fa aumentare la temperatura di un sistema stabile e la diminuzione di

volume isoentropica ne fa aumentare la pressione. Per completare la dimostrazione di (10.9), consideriamo oltre alla capacità termica molare a volume costante c_v , data dalla (10.5), e alla compressibilità adiabatica κ_s , data dalla (10.7), le seguenti derivate termodinamiche: il coefficiente di espansione termica

$$\alpha = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P, \quad (10.10)$$

la compressibilità isoterma

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \quad (10.11)$$

e la capacità termica molare a pressione costante

$$c_P = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_P. \quad (10.12)$$

Allora si dimostra che

$$c_P - c_v = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \quad \text{e} \quad \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_P}.$$

Inoltre dalle condizioni di stabilità segue che

$$c_P \geq c_v \geq 0 \\ \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0.$$

Perciò entrambe le capacità termiche ed entrambe le compressibilità devono essere positive per un sistema stabile.

Sistemi particolari

Indice

11.1	Fluido ideale di van der Waals	77
11.2	Radiazione elettromagnetica	79
11.3	Fili, pellicole e altri sistemi	80
11.4	Tensione superficiale	81

11.1 Fluido ideale di van der Waals

Un modello di fluido più realistico del gas perfetto fu introdotto nel 1873 da van der Waals nella sua tesi di dottorato. Van der Waals era interessato a comprendere i dati di Andrews (1869), che mostravano una linea di transizione di fase che separa le fasi del liquido e del vapore e che poi termina in un punto critico in cui le due diventano identicamente le stesse. Il punto di partenza di van der Waals fu la legge dei gas perfetti, che però non mostra alcuna transizione di fase. Van der Waals allora introdusse due correzioni per descrivere ciò che aveva inferito circa i fluidi e gli atomi o molecole che li formano. In primo luogo, egli sostenne che le molecole non potevano avvicinarsi l'un l'altra troppo vicino a causa di una interazione repulsiva a corta distanza tra le molecole. Probabilmente basò la sua comprensione di questa repulsione sul fatto che è molto difficile comprimere liquidi come l'acqua. Questo effetto repulsivo dovrebbe ridurre il volume disponibile per le molecole di una quantità proporzionale al numero di molecole nel sistema. Così, V nella legge del gas ideale dovrebbe essere sostituito dal volume disponibile o efficace, $V - Nb$, dove b sta per il volume escluso attorno ad ogni molecola.

Il secondo effetto è più sottile. La pressione, P è una forza per unità di superficie prodotta dalle molecole che colpiscono le pareti del contenitore. Tuttavia, van der Waals ipotizzò che ci fosse una interazione attrattiva che attira ogni molecola verso le sue molecole vicine.

Questa è la ragione fondamentale per cui una goccia di liquido è in grado di stare insieme e di mantenere una forma quasi sferica. Nel mentre le molecole si muovono verso le pareti, sono tirate indietro dalle molecole che hanno lasciato dietro di loro, e la loro velocità si riduce. A causa di questa velocità ridotta, i loro impatti impartiscono meno quantità di moto alle pareti. L'equazione di stato contiene la pressione misurata alla parete P . Questa pressione è quella prodotta dal moto molecolare all'interno del liquido, $NkT/(V - Nb)$, meno il termine di correzione proveniente dall'interazione tra le molecole vicine alle pareti. Questo termine di correzione è proporzionale alla densità delle molecole al quadrato. La correzione è dunque $a(N/V)^2$, dove a è proporzionale alla forza dell'interazione tra molecole. L'espressione corretta di Van der Waals per la pressione è quindi

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$$

ossia

$$\frac{P}{T} = \frac{k}{v - b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T} \quad (11.1)$$

Qui, a e b sono parametri che sono diversi per fluidi differenti.

Per poter determinare s integrando l'equazione di Gibbs (5.25), occorre conoscere $1/T = f(u, v)$. Ma $f(u, v)$ non può essere arbitraria, dovendo essere soddisfatta la condizione che le derivate miste di s sono uguali,

$$\frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u}$$

vale a dire,

$$\frac{\partial}{\partial v} \frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial u} \frac{P}{T}$$

da cui

$$\frac{\partial}{\partial v} \frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial u} \left[\frac{k}{v - b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T} \right] = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{T}$$

Questa equazione può essere riscritta nella forma

$$\frac{\partial}{\partial(a/v)} \frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{T}$$

Questo significa che $1/T$ deve essere una funzione variabili a/v e u in modo tale che la precedente equazione sia soddisfatta. Una scelta semplice è che sia una funzione della loro somma, cioè $1/T = f(u + a/v)$. Per un gas ideale $1/T = k/u$, allora, per confronto, la scelta più semplice possibile è

$$\frac{1}{T} = \frac{ck}{u + a/v} \quad (11.2)$$

Questa scelta definisce il *fluido ideale di van der Waals*.

Adesso trasformiamo la (11.1) in una equazione di stato vera e propria, cioè in un funzione di di v e u . Dalla (11.2), otteniamo

$$\frac{P}{T} = \frac{k}{v-b} - \frac{ack}{uv^2 + av}, \quad (11.3)$$

e da questa, insieme alla (11.2), ricaviamo l'equazione di Gibbs (5.25)

$$ds = \frac{ck}{u + a/v} du + \left[\frac{k}{v-b} - \frac{ack}{uv^2 + av} \right] dv,$$

la cui integrazione fornisce

$$s = s_0 + k \log \left[(v-b) \left(u + \frac{a}{v} \right)^c \right] \quad (11.4)$$

dove s_0 è una costante. Per $b = 0$ e $a = 0$, ritroviamo la relazione fondamentale del gas ideale (con tutte le costanti assorbite in s_0). Osserviamo che questa relazione (come peraltro quella del gas ideale) non soddisfa il terzo postulato della termodinamica. Quindi non è fisicamente corretta a basse temperature.

11.2 Radiazione elettromagnetica

Se le pareti di un qualunque recipiente "vuoto" sono mantenute ad una temperatura T , il recipiente, in effetti, non è vuoto, ma contiene energia elettromagnetica. L'equazione di stato empirica di una tale cavità elettromagnetica di volume V sono la *legge di Stefan-Boltzmann*

$$U = \sigma VT^4 \quad (11.5)$$

dove σ è la costante di Stefan-Boltzmann [= 7.56×10^{-16} J/(m³ K⁴)], e la nota legge per la pressione elettromagnetica

$$P = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (11.6)$$

Si osservi che queste equazioni di stato empiriche sono funzioni di U e V , ma non di N . Questo corrisponde al fatto che nella cavità "vuota" non esistono particelle conservate da contare con un parametro N . La radiazione elettromagnetica all'interno della cavità è governata da una equazione fondamentale della forma $S = S(U, V)$ in cui ci sono solo due invece di tre parametri estensivi indipendenti.

La relazione fondamentale è dunque ottenuta dall'equazione di Eulero senza la variabile N :

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V, \quad (11.7)$$

Riscrivendo le equazioni di stato empiriche nella forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \sigma^{1/4} \frac{V^{1/4}}{U^{1/4}} \\ \frac{P}{T} &= \frac{1}{3} \sigma^{1/4} \frac{U^{3/4}}{V^{3/4}}, \end{aligned}$$

dalla (11.7) otteniamo che la relazione fondamentale della radiazione elettromagnetica è

$$S = \frac{4}{3}\sigma^{1/4}U^{3/4}V^{1/4} \quad (11.8)$$

Si osservi che il terzo postulato della termodinamica è soddisfatto. Infatti, la relazione fondamentale in funzione di temperatura e volume è

$$S = \frac{4}{3}\sigma VT^3$$

e quindi $S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$.

11.3 Fili, pellicole e altri sistemi

Consideriamo ora sistemi descritti da variabili coniugate diverse da volume e pressione. L'equazione di Gibbs nella forma (4.12),

$$dU = T dS + \mathbf{F} \cdot d\mathbf{Y} \quad (4.12)$$

fornisce direttamente l'interpretazione fisica: il lavoro quasi-statico $\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{Y}$ dovuto a variazione infinitesima delle variabili estensive del sistema determina una variazione di energia del sistema. In generale,

$$\delta W = -P dV + \mu dN + \phi dQ + \mathbf{v} \cdot d\mathbf{P} + \psi dM + \dots,$$

dove ϕ è il potenziale elettrostatico, Q la carica elettrica, \mathbf{v} la velocità, \mathbf{P} la quantità di moto, ψ il potenziale gravitazionale, M la massa, ecc.

Ci sono inoltre, una serie di semplici casi che possono essere scritti immediatamente, come il lavoro svolto da una forza di trazione su un filo, o il lavoro fatto nell'allargare una pellicola contro le forze di tensione superficiale. Nel primo caso, se un filo è tenuto in tensione da una forza F e aumenta la sua lunghezza di dL , il lavoro svolto dall'esterno sul sistema. A condizione che il filo si deformi elasticamente, non plasticamente, la variazione di lunghezza sarà quasi-statica, e quindi

$$dU = T dS + F dL.$$

Va notato che la validità di questa equazione non dipende dal fatto che il filo obbedisca la legge di Hooke, ma soltanto alla mancanza di isteresi elastica in modo che ad una temperatura costante sollecitazione e deformazione sono univocamente correlati. Il risultato corrispondente per una pellicola avente tensione superficiale γ e area A assume una forma simile

$$dU = T dS + \gamma dA,$$

nuovamente soggetta alla condizione che γ sia una funzione univoca di A a temperatura costante. Questa condizione è normalmente soddisfatta da γ , essendo praticamente indipendente da A .

11.4 Tensione superficiale

Un esempio di un sistema in cui la temperatura superficiale è importante è quella in cui le goccioline liquide sono incorporate in una qualche forma di mezzo continuo, come una nebbia dove ci sono goccioline d'acqua in aria, o un colloide quale il latte dove ci sono goccioline di un liquido in un altro liquido. L'energia associata alla tensione superficiale è un minimo quando la goccia è una sfera, e le goccioline possono quindi essere considerate sferiche. Ci deve essere una differenza di pressione tra l'interno e l'esterno delle goccioline, perché se non ci fosse la tendenza della tensione superficiale a contrarre la gocciolina non sarebbe bilanciata e quindi non ci sarebbe equilibrio. Un calcolo puramente meccanico mostra che la differenza di pressione necessaria per equilibrare la tensione superficiale è

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (11.9)$$

per una sfera di raggio R . Deriviamo questa formula usando argomenti termodinamici.

Il sistema totale di interesse sia costituito dalla gocciolina (pedice g), il mezzo esterno (pedice e) e la superficie (sferica) che li separa. Non si può supporre che il numero di particelle sia costante perché le particelle possono evaporare dalla gocciolina nel mezzo, o condensare dal mezzo sulla goccia. In equilibrio, il potenziale chimico all'interno e all'esterno sono uguali, e quindi è conveniente scegliere una descrizione del mezzo in cui è fissato μ . L'unica funzione di stato abbiamo introdotto che coinvolge μ come variabile indipendente è il potenziale di Landau $\Omega(T, V, \mu)$. Con $V_g = 4\pi R^3/3$, $A_g = 4\pi R^2$ per una sfera, e γ una qualche funzione specifica della temperatura, abbiamo le corrette variabili per utilizzare $\Omega(T, V, \mu)$ come potenziale termodinamico, con A considerata come funzione di V . Dalla eq. (9.20) abbiamo $\Omega = -PV$ per un sistema in un unico volume. Nel caso in esame abbiamo tre contributi,

$$\Omega = -P_g V_g - P_e V_e + \gamma A_g$$

dovuti alla goccia, il mezzo esterno e la superficie di separazione, rispettivamente. In equilibrio, $d\Omega/dR$ deve essere uguale a zero. Abbiamo

$$\frac{dV_g}{dR} = 4\pi R^2 = -\frac{dV_e}{dR}$$

(la somma $V_g + V_e$ rimane costante quando il raggio della goccia cambia) e $dA_g/dR = 8\pi R$. Quindi, abbiamo

$$\frac{d\Omega}{dR} = -(P_g - P_e)4\pi R^2 + \gamma 8\pi R = 0$$

Il risultato (11.9) segue con $\Delta P = P_g - P_e$.

L'energia interna associata alla tensione superficiale è un po' sottile. L'energia interna può essere scritta come $U = TS - PV + \mu N + \gamma A$ che segue dall'equazione di Eulero con il termine di superficie γA aggiunto, dove ora il pedice g viene ommesso. Tuttavia, vi è anche un contributo di superficie all'entropia che deve essere esplicitato. Il contributo all'entropia dal termine superficie può essere ottenuto dal potenziale termodinamico usando

$$S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V, \mu}$$

Con $\Omega = \gamma A$, questo dà un contributo diverso da zero se γ è una funzione della temperatura, come è sempre il caso. Quindi, se isoliamo il contributo di superficie a U e lo denotiamo come U_s , allora

$$U_s = \left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \right) A \quad (11.10)$$

Risulta anche da questa dipendenza dell'entropia dal termine di superficie che vi è una quantità di calore assorbita quando l'area superficiale cambia. Questo è

$$\delta Q = -T \frac{d\gamma}{dT} \delta A$$

per un cambiamento nella superficie di δA . La somma di questo contributo al calore e il contributo $\gamma \delta A$ al lavoro è uguale alla variazione di energia interna implicata dalla (11.10), come richiesto dalla prima legge della termodinamica.

12

Sistemi elettrici e magnetici

Indice

12.1	Lavoro magnetico	83
12.2	Equazione di Gibbs per un materiale magnetico	86
12.3	Equazione di Curie	88

12.1 Lavoro magnetico

Al fine di introdurre il magnetismo in termodinamica abbiamo bisogno di includere il contributo magnetico rilevante per l'energia interna e il nostro primo compito è quello di ricavare una formula per questo contributo. Ci sono due aspetti della derivazione: una identificazione del lavoro e una descrizione della risposta magnetica della sostanza. La descrizione della risposta del mezzo è concettualmente il più difficile, quindi la consideriamo prima. Un importante punto preliminare è che i campi elettromagnetici fondamentali sono l'intensità del campo elettrico E e l'induzione magnetica B . La forma di base delle equazioni di Maxwell coinvolge i due campi E e B , la carica elettrica totale ρ e densità di corrente J ,

$$\begin{aligned}\nabla \cdot E &= \frac{1}{\epsilon_0} \rho \\ \nabla \cdot B &= 0 \\ \nabla \times E &= -\frac{\partial B}{\partial t} \\ \nabla \times B &= \mu_0 J + \frac{1}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t}\end{aligned}$$

Usualmente, si introducono altri due campi, l'induzione elettrica D e l'intensità del campo magnetico H . Questi sono convenzionalmente introdotti separando la carica e la densità di corrente in indotte parti (ind), che descrivono la risposta del mezzo, e libere (lib), che fungono da termini di sorgente. Le parti indotte sono collegate alla

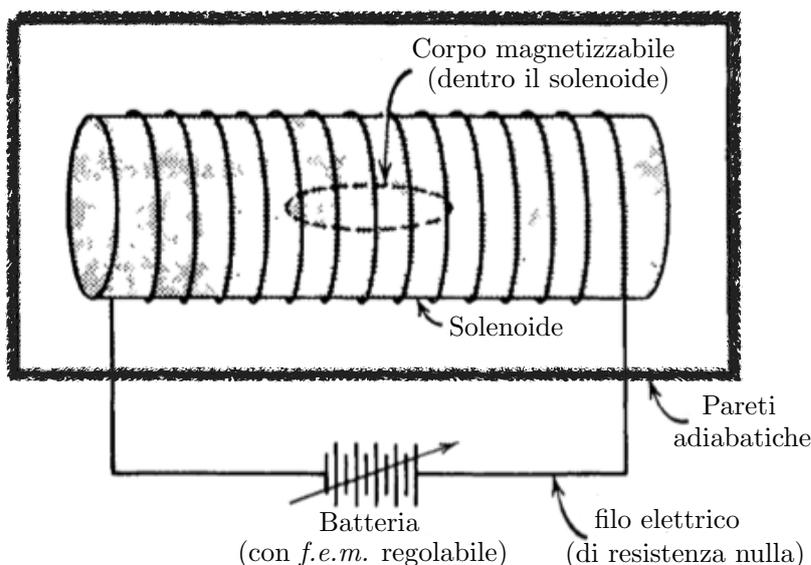


Figura 12.1: Sistema in un solenoide

polarizzazione \mathbf{P} , o momento di dipolo elettrico per unità di volume, e la magnetizzazione \mathbf{m} , o momento di dipolo magnetico per unità di volume,

$$\rho_{\text{ind}} = -\nabla \cdot \mathbf{P}, \quad \mathbf{J}_{\text{ind}} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{m}$$

I due campi addizionali sono introdotti mediante le definizioni

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{m} \quad (12.1)$$

Allora le equazioni di Maxwell possono essere riscritte come

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{lib}} \quad (12.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (12.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (12.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{lib}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (12.5)$$

Tuttavia, è necessario sottolineare che la separazione in parte indotta e parte libera è a seconda del modello, e così la forma delle equazioni di Maxwell che coinvolgono \mathbf{D} e \mathbf{H} è anche in base al modello.

I campi magnetici non fanno il lavoro, e non è immediatamente evidente che vi sia un contributo magnetico per l'energia. (La meccanica statistica classica non può descrivere effetti magnetici a causa di questo, ma la meccanica quantistica statistica supera il problema.) Il lavoro magnetico, dunque, non può essere valutato direttamente, anche perché la variazione di campo magnetico produce un campo

elettrico per la legge di Faraday (12.4). Per questo motivo, il lavoro magnetico, come la variazione dell'energia corrispondente al campo magnetico all'interno del dominio considerato, sarà valutato dal lavoro elettrico sulle correnti (come fonti del campo magnetico) prodotte dal campo elettrico che è stata indotta dalla variazione del campo magnetico, come nella situazione specifica, illustrata in figura 12.1, dove un campo magnetico è prodotto per mezzo di un solenoide collegato ad una batteria.

La funzione della batteria è di fornire il lavoro necessario per creare o modificare il campo nel solenoide. Essa può essere considerata in grado di fornire una *f.e.m.* che è variabile a piacimento. Il sistema termodinamico è tutto all'interno della linea solida in figura e consiste nel solenoide e nel corpo magnetizzabile. Le pareti del sistema sono assunte adiabatiche e il lavoro può essere fatto sul sistema dalla batteria. Il lavoro fatto dalla batteria nel tempo infinitesimo δt per compensare una variazione $\delta \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \delta t \nabla \times \mathbf{E}$ del campo di induzione magnetica è

$$\delta W = \delta t \int J_{\text{lib}} \cdot \mathbf{E} d^3 r$$

Usando la (12.5), e l'identità vettoriale

$$\mathbf{A} \cdot \nabla \times \mathbf{B} = \nabla \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{A},$$

otteniamo

$$\begin{aligned} J_{\text{lib}} \cdot \mathbf{E} &= \left(\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{E} \\ &= \nabla \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) + \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{E} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \cdot \mathbf{E}, \end{aligned}$$

da cui

$$\delta W = \delta t \left[\int \nabla \cdot (\mathbf{H} \times \mathbf{E}) d^3 r + \int \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{E} d^3 r - \int \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \cdot \mathbf{E} d^3 r \right]$$

Il primo integrale può essere trasformato in un integrale di superficie che fornisce il flusso di $\mathbf{H} \times \mathbf{E}$. Poiché siamo in approssimazione quasistatica, i campi non hanno termini radiativi, decadono cioè al più come $1/r^2$. Quindi il primo integrale è nullo. Per il secondo e terzo integrale usiamo le sostituzioni $\delta \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \delta t \nabla \times \mathbf{E}$ e $\delta \mathbf{D} = \delta t \partial \mathbf{D} / \partial t$ ottenendo così

$$\delta W = \int \mathbf{H} \cdot \delta \mathbf{B} d^3 r + \int \mathbf{D} \cdot \delta \mathbf{E} d^3 r, \quad (12.6)$$

dove gli integrali spaziali sono sul volume del campione e nel circostante spazio libero. Notare che le "delta" in $\delta \mathbf{B}(\mathbf{r})$ e $\delta \mathbf{D}(\mathbf{r})$ rappresentano cambiamenti funzionali dei campi associati al tempuscolo δt .

12.2 Equazione di Gibbs per un materiale magnetico

Limitando la discussione a fenomeni magnetici, il contributo magnetico al lavoro quasistatico è quindi

$$\delta W_{\text{magn}} = \int \mathbf{H} \bullet \delta \mathbf{B} d^3 r. \quad (12.7)$$

cosicché l'equazione di Gibbs per dU diventa

$$dU = T dS - PdV + \int \mathbf{H} \bullet \delta \mathbf{B} d^3 r \quad (12.8)$$

Questa è l'equazione termodinamica fondamentale per un sistema magnetico.

Adesso assumiamo che la magnetizzazione \mathbf{m} in ogni punto \mathbf{r} sia una funzione univoca del campo \mathbf{H} nello stesso punto

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{f}[\mathbf{H}(\mathbf{r})] \quad (12.9)$$

Sistemi per i quali $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ non è una funzione ad un solo valore del campo \mathbf{H} esibiscono *isteresi*. L'isteresi è generalmente associata a una eterogeneità magnetica del campione e le regioni separate sono dette domini. La maggior parte dei sistemi ferromagnetici hanno questa proprietà. L'analisi che svilupperemo si applica *dentro* ogni dominio ferromagnetico, ma per semplicità trascureremo fenomeni di isteresi. I sistemi paramagnetici, diamagnetici e antiferromagnetici soddisfano la condizione che \mathbf{m} è una funzione ad un solo valore di \mathbf{H} . Allora la relazione (12.1), che riscriviamo così,

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{m}. \quad (12.10)$$

da equazione che definiva \mathbf{H} diventa un'equazione costitutiva che permette di esprimere \mathbf{B} in funzione di \mathbf{H} . Sostituendo la (12.10) nella (12.7), otteniamo

$$\delta W_{\text{magn}} = \mu_0 \int \mathbf{H} \bullet \delta \mathbf{H} d^3 r + \mu_0 \int_V \mathbf{H} \bullet \delta \mathbf{m} d^3 r, \quad (12.11)$$

dove abbiamo reso esplicito che il secondo integrale è solo sul volume V occupato dal corpo, essendo la magnetizzazione diversa da zero solo nel materiale.

Il significato della (12.11) diventa particolarmente trasparente se consideriamo la situazione illustrata in figura 12.1 per il caso in cui la geometria è semplice e il corpo occupa tutto il cilindro contenuto nell'avvolgimento. Se ci sono N avvolgimenti e se la corrente è aumentata di dI in un tempo dt , allora la *f.e.m.* è

$$\mathcal{E} = N d \frac{d\Phi}{dt} = NA \frac{dB}{dt},$$

dove Φ è il flusso magnetico e A è l'area della sezione trasversale del cilindro. La potenza erogata dalla batteria è $\mathcal{E}I$, e così il lavoro svolto nel tempo dt è $\delta W_{\text{magn}} = NAI dB$. L'intensità del campo magnetico H dovuto ad una lunghezza L è $H = NI/L$, in modo che il lavoro svolto è $H dBV$, con $V = AL$. $dB = \mu_0 dH + \mu_0 dM$, in modo che il lavoro fatto diventa

$$\delta W_{\text{magn}} = NAI dB = \mu_0 H dH + VH \bullet dM = \mu_0 d\left(\frac{1}{2}H^2\right) + \mu_0 H dM.$$

dove $M = mV$ è il momento magnetico totale. Si osservi che il primo termine può essere interpretato come la variazione di energia magnetica nel solenoide vuoto, cioè senza materiale, quando negli avvolgimenti circola una corrente I , e nel vuoto si ha un campo $B_0 = \mu_0 H = \mu_0 NI/L$. Similmente, l'ultimo termine rappresenta la variazione di energia di un dipolo magnetico nel un campo esterno $B_0 = \mu_0 H = \mu_0 NI/L$.

In generale, per una geometria più complicata, il campo \mathbf{H} nel materiale è differente dal *campo esterno applicato* generato dalle correnti libere I in assenza di materiale nel solenoide, che denoteremo con \mathbf{h} . Il campo \mathbf{h} è ottenuto dalla separazione di \mathbf{H} in due parti indipendenti,

$$\mathbf{H} = \mathbf{h} + \mathbf{H}_s.$$

con \mathbf{h} è definito come il campo in assenza di materiale, dunque a divergenza nulla, e vincolato alle correnti libere dall'equazione

$$\nabla \times \mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{lib}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (12.12)$$

Il campo \mathbf{H}_s è chiamato talvolta chiamato campo magnetico smagnetizzante. Poichè in modelli microscopici di meccanica statistica, la funzione energia dipende solo dal campo esterno applicato è utile disporre di un'espressione pratica per il lavoro termodinamico δW_{magn} in cui compare espressamente il campo \mathbf{h} . Si può dimostrare che tale espressione è formalmente uguale alla (12.11) con \mathbf{H} sostituito da \mathbf{h} , cioè che l'espressione per il lavoro magnetico può essere scritta come

$$\delta W_{\text{magn}} = \mu_0 \int \mathbf{h} \bullet \delta \mathbf{h} d^3 \mathbf{r} + \mu_0 \int \mathbf{h} \bullet \delta \mathbf{m} d^3 \mathbf{r}. \quad (12.13)$$

Il caso corrispondente dei campi elettrici e corpi dielettrici può essere trattato in modo abbastanza analogo, prendendo, per esempio, un condensatore come sorgente del campo elettrico esterno.

Se adesso passiamo all'equazione di Gibbs per un sistema magnetico omogeneo un'ulteriore semplificazione è possibile: si ridefinisca l'energia interna sottraendo l'energia del campo esterno

$$U \rightarrow U - \frac{\mu_0}{2} \int \mathbf{h}^2 d^3 \mathbf{r},$$

allora l'equazione di Gibbs può essere scritta come

$$dU = T dS - PdV + \mu_0 h dM, \quad (12.14)$$

In conclusione, il parametro estensivo che descrive le proprietà magnetiche di un corpo è M la componente del momento magnetico totale parallelo al campo esterno $\mu_0 h$. La variabile coniugata intensiva (nella rappresentazione energia) è il campo esterno $\mu_0 h$.

12.3 Equazione di Curie

L'equazione di stato empirica per un materiale paramagnetico è l'equazione di Curie

$$M = C \frac{h}{T} \quad (12.15)$$

dove C è una costante che dipende dal materiale.

C'è un'analogia tra la termodinamica di un materiale paramagnetico che obbedisce alla legge di Curie e la termodinamica di un gas ideale, con la legge di Curie che gioca un ruolo analogo a quello della equazione di stato del gas ideale. Dimostriamo una proprietà importante: l'energia interna di un materiale paramagnetico che obbedisce alla legge di Curie non dipende dalla magnetizzazione.

Transizioni di fase

13.1 Generalità sulle transizioni di fase

La materia esiste in diverse fasi, stati differenti della materia con proprietà qualitativamente diversi. Una transizione di fase è la trasformazione di un sistema da uno stato di aggregazione ad un altro. La caratteristica distintiva di una transizione di fase è il brusco cambiamento di una o più proprietà fisiche alla minima variazione di variabili termodinamiche come la temperatura.

Una transizione di fase è detta del primo ordine se comporta un salto discontinuo in una qualche variabile. La proprietà discontinua è chiamato *parametro d'ordine*. Le transizioni di fase del primo ordine sono quelle che coinvolgono un calore latente. Durante tali transizioni, un sistema termodinamico assorbe o rilascia una quantità di energia fissa, e generalmente grande. Poiché l'energia non può essere istantaneamente trasferita dal sistema all'ambiente circostante, le transizioni del primo ordine sono associate a "regimi di fase mista" in cui alcune parti del sistema hanno completato la transizione, mentre altre ancora no. Questo fenomeno è familiare a chiunque abbia mai bollito un po' d'acqua: l'acqua non diventa subito vapore, ma forma una turbolenta mistura di acqua e vapore acqueo. I sistemi a fase mista sono difficili da studiare, a causa della loro dinamica violenta e difficili da controllare. Comunque, molte importanti transizioni sono incluse in questa categoria, comprese le transizioni solido/liquido/gas (aeriforme).

Ogni transizione di fase ha un proprio parametro d'ordine. I possibili parametri d'ordine spaziano su una grande varietà di proprietà fisiche. Queste proprietà includono la densità di una transizione liquido-gas, la magnetizzazione in un ferromagnete, la dimensione di un cluster collegato in una transizione di percolazione, e una funzione d'onda condensata in un superfluido o superconduttore. Una transizione di fase continua (o del secondo ordine) si verifica quando la discontinuità nel salto si avvicina a zero.

13.2 Punti critici

Nei sistemi contenenti fasi liquide e gassose, è presente una speciale combinazione di pressione e temperatura, nota come punto critico, dove la transizione liquido/gas diventa del secondo ordine. Vicino al punto critico, il fluido è sufficientemente caldo e compresso che la distinzione fra le due fasi è praticamente inesistente. Ciò è associato al fenomeno dell'opalescenza critica: il liquido ha un aspetto simile al latte, dovuto alle fluttuazioni della densità a tutte le lunghezze d'onda possibili, incluse quelle della luce visibile.

13.3 Simmetria

Le transizioni di fase spesso (ma non sempre) avvengono tra fasi a differente simmetria. Si consideri, ad esempio, la transizione tra un fluido (liquido o gas) e un cristallo. Un fluido, che è composto di atomi sistemati in modo disordinato ma omogeneo, possiede la simmetria traslazionale continua: ogni punto all'interno del fluido ha le stesse proprietà di qualsiasi altro punto. Un cristallo, d'altra parte, è formato da atomi sistemati in un reticolo regolare. Ogni punto nel solido non è simile agli altri, a meno che questi punti non siano separati da una stessa distanza reticolare.

Generalmente, in una transizione di fase, si può distinguere una fase più simmetrica rispetto alle altre. La transizione da una fase più simmetrica ad una meno simmetrica va sotto il nome di *rottura di simmetria*. Nella transizione fluido-solido, ad esempio, la simmetria rotta è la traslazione nel continuo. Quando la simmetria è rotta, è necessario introdurre una o più nuove variabili per descrivere lo stato del sistema. Ad esempio, nella fase ferromagnetica si deve introdurre la magnetizzazione, la cui direzione è scelta spontaneamente quando il sistema viene raffreddato al di sotto del punto di Curie.

13.4 Transizioni di fase del primo ordine

La transizione di fase in termodinamica è rappresentabile soddisfacentemente dal diagramma delle fasi: il diagramma delle fasi è un piano pressione e temperatura come quello indicato in figura 13.1. Come si vede nella figura ogni punto del piano (T, P) rappresenta un determinato valore dei parametri della sostanza (a volume costante, anche se non necessariamente). Ogni punto rappresenta quindi una ben determinata fase della sostanza, eccetto che i punti che si trovano sulle linee: queste linee curve vengono dette linee di transizione, che dividono nettamente le fasi della sostanza. Sulle linee di transizione avviene il passaggio da una fase all'altra della sostanza: la transizio-

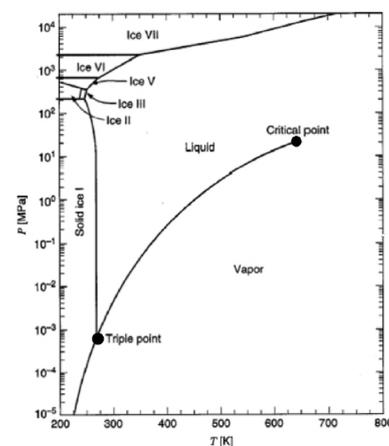


Figura 13.1: Diagramma delle fasi dell'acqua.

ne avviene solo per determinate coppie di valori (T, P) e chiaramente dipendono dal tipo di sostanza. Il punto C è il punto critico, cioè il punto dato da (T_{cr}, P_{cr}) , che rappresenta il valore massimo della temperatura per il quale la sostanza si può trovare nello stato liquido, oltre tale temperatura la sostanza può trovarsi solo in stato gassoso. Il punto $p_t = (T_t, P_t)$ è detto punto triplo: esso rappresenta l'unica coppia di valori per una determinata sostanza, nella quale le tre fasi coesistono simultaneamente. Questo punto è caratteristico per ogni sostanza e quindi viene usato con successo nella taratura della temperatura dei termometri.

13.5 Equazione di Clapeyron

L'equazione che caratterizza le transizioni di fase del primo ordine con pressione e temperatura che rimangono costanti, va ricercata nella conservazione dell'energia libera di Gibbs G . Consideriamo allora una trasformazione reversibile nella quale sono costanti la pressione e la temperatura: si conserva il potenziale di Gibbs: $G_i = G_f$. Ciò significa che per un cambiamento infinitesimo della pressione e temperatura, da $P \rightarrow P + dP$ e $T \rightarrow T + dT$ si avrà $G_i + dG_i = G_f + dG_f$, da cui:

$$dG_i = dG_f \rightarrow -S_i dT + V_i dP = -S_f dT + V_f dP$$

dalla quale si ottiene l'equazione differenziale di Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_f - S_i}{V_f - V_i} = \frac{\lambda}{T(V_f - V_i)}$$

dove λ rappresenta il calore latente di trasformazione.

13.6 Un modello meccanico semplice per le transizioni di fase

Nel suo testo di termodinamica, Callen introduce un semplice modello meccanico per illustrare le caratteristiche salienti delle transizioni di fase.

Con riferimento alla figura 13.2, consideriamo una sezione di tubo semicircolare chiuso ad entrambe le estremità. Il tubo è posto verticalmente su un tavolo, a forma di U invertito. Il tubo contiene un pistone interno che può scorrere liberamente e che separa il tubo in due sezioni, ognuna delle quali contiene una mole di un gas. Come si vedrà, la simmetria del sistema ha importanti conseguenze e a rompere questo simmetria assumiamo che ogni sezione del tubo contenga un piccolo cuscinetto metallico (cioè, una sfera metallica piccola). I due cuscinetti sono di metalli diversi, con diversi coefficienti di espansione termica. Ad una qualche temperatura particolare, che designiamo

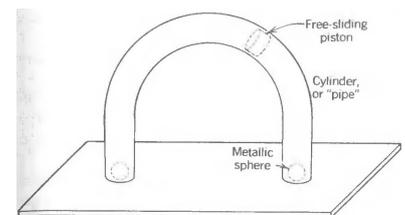


Figura 13.2: Modello meccanico di Callen.

con T_c , le due sfere hanno raggi uguali; a temperature maggiori di T_c la sfera a destra è più grande.

Il pistone, momentaneamente portato all'apice del tubo, può cadere in una delle "gambe", comprimendo il gas in quella gamba e espandendo il gas nell'altra gamba. In ciascuno di questi stati di equilibrio in competizione, la differenza di pressione compensa esattamente l'effetto del peso del pistone.

In assenza dei due cuscinetti, i due stati di equilibrio competizione sarebbero interamente equivalenti. Ma con i due cuscinetti la posizione più stabile di equilibrio è quella a sinistra se $T > T_c$ ed è quella a destra se $T < T_c$.

Da un punto di vista termodinamico, l'energia libera del sistema è $F = U - TS$, e l'energia U contiene sia l'energia potenziale gravitazionale del pistone sia le familiari energie termodinamiche dei due gas (e, naturalmente, le energie termodinamiche dei due cuscinetti, che assumeremo piccole e/o uguali). Così l'energia libera del sistema ha due minimi locali, con il minimo più basso che corrisponde al pistone che si trova dal lato della sfera più piccola.

Come la temperatura è abbassata sotto T_c , i due minimi dell'energia libera si scambiano. con il minimo assoluto che passa dal lato destro a quello sinistro. Lo spostamento dello stato equilibrio da uno minimo locale all'altro costituisce una *transizione di fase del primo ordine*, indotta da un cambiamento della temperatura oppure dal cambiamento di un qualche altro parametro termodinamico.

☞ Stati tra i quali si verifica una transizione del primo ordine sono distinti e si verificano in regioni separate dello spazio delle configurazioni termodinamiche.

Consideriamo adesso il caso in cui il pistone si trovi nello stato corrispondente al minimo più elevato, vale a dire nello stesso lato del tubo dove si trova il cuscinetto più grande. Trovandosi in un minimo dell'energia libera, il pistone rimarrà temporaneamente in quel minimo anche se sottoposto a fluttuazioni termodinamiche ("moto browniano"). Dopo un tempo sufficientemente lungo, una fluttuazione gigante porterà il pistone a superare la barriera e a stabilirsi nel punto di minimo stabile. E allora rimarrà in questo minimo più profondo fino a una anche più grande (e enormemente meno probabile) fluttuazione lo riporterà indietro nel minimo meno stabile, dopo di che lo scenario si ripete. La probabilità di fluttuazioni decade così rapidamente con l'aumentare della loro ampiezza che *il sistema spende quasi tutto il tempo nel minimo stabile*. Tutta questa dinamica è ignorata dalla termodinamica macroscopica, che concerne solo gli stati di equilibrio stabile.

Consideriamo infine il caso in cui i cuscinetti a sfere sono identici

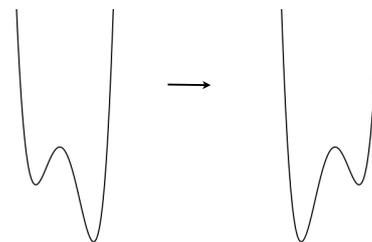


Figura 13.3: Grafici dell'energia libera per una transizione di fase del primo ordine.

o assenti. Allora a basse temperature il due minimi in competizione sono equivalenti. Tuttavia, come la temperatura viene aumentata, le due posizioni di equilibrio del pistone si alzano nel tubo, e si avvicinano all'apice. Sopra di una certa temperatura T_{cr} , c'è solo una posizione di equilibrio, con il pistone all'apice del tubo. Inversamente, abbassando la temperatura da $T > T_{cr}$ a $T < T_{cr}$, il singolo stato di equilibrio si biforca in due stati di equilibrio (simmetrici). La temperatura T_{cr} è la *temperature critica*, e la transizione a T_{cr} è una *transizione di fase del secondo ordine*.

☞ *Stati in cui si verifica una transizione di fase del secondo ordine sono stati contigui nello spazio delle configurazioni termodinamiche.*

Appendici

A

Funzioni convesse e trasformata di Legendre

Un sottoinsieme D di uno spazio vettoriale è convesso è tale che se x , e y sono in D anche $tx + (1 - t)y$ per ogni $t \in [0, 1]$. In soldoni, una regione è convessa se non ha incavi. Similmente, una funzione è convessa, se il suo grafico si curva sempre verso l'alto.

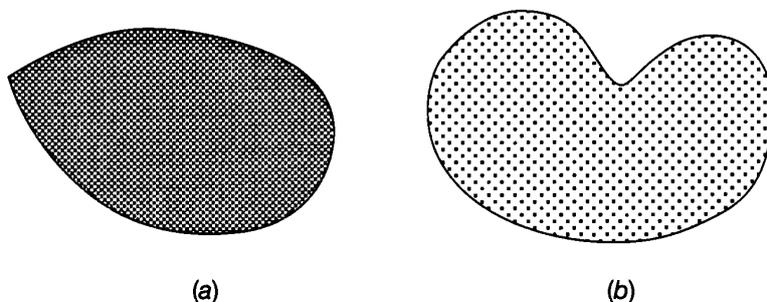


Figura A.1: (a) Una regione convessa e (b) non convessa.

Una funzione a valori reali f su un intervallo (o, più in generale, un insieme convesso in uno spazio vettoriale) è detta *convessa* se, per qualsiasi x e y nell'intervallo e per ogni t in $[0, 1]$,

$$tf(x) + (1 - t)f(y) \leq f(tx + (1 - t)y).$$

Una funzione è detta strettamente convessa se vale la disuguaglianza stretta. Per una funzione su un intervallo, questa definizione significa semplicemente che per ogni m tra x e y il punto $(m, f(m))$ sul grafico di f è sotto la linea retta congiungente i punti $(x, f(x))$ e $(y, f(y))$.

Una funzione g è detta *concava* se $-g$ è convessa.

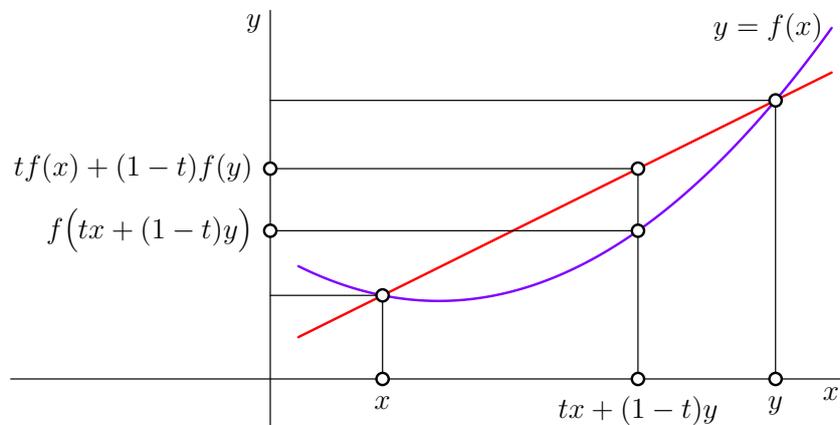


Figura A.2: Definizione di funzione convessa: $f \geq f(m)$, dove $m = tx + (1-t)y$ e $f = tf(x) + (1-t)f(y)$, per ogni $t \in [0, 1]$ e x e y due punti qualunque nel dominio di f .

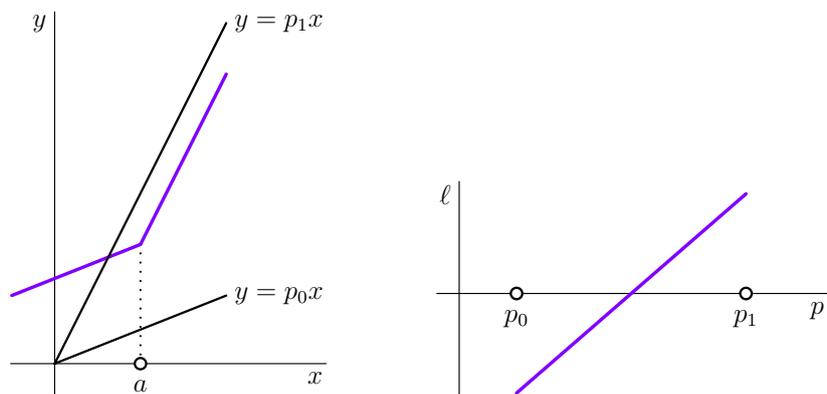


Figura A.3: La trasformata di Legendre di un angolo è un segmento.