

Appunti di termodinamica

Federico Belliardo *

6 Febbraio 2018

Sommario

In questa lezione si preciseranno alcuni aspetti della termodinamica e si affronterà lo studio dei gas reali e della metastabilità attraverso il problema teorico numero 2 delle IPhO 2014 ad Astana.

1 Introduzione alla termodinamica

1.1 Cos'è un sistema termodinamico?

Per descrivere un sistema di atomi o molecole la meccanica newtoniana prevede che sia necessario specificare ad ogni tempo la posizione e la velocità di queste calcolandone istante dopo istante l'evoluzione temporale determinata dalle interazioni tra di loro e con l'ambiente. Se trattiamo una quantità macroscopica di molecole (ordine del numero di Avogadro $N_a \sim 6 \cdot 10^{24}$) questo procedimento è impossibile. I nostri strumenti di misura (macroscopici) hanno tuttavia accesso solamente a medie temporali e spaziali dei gradi di libertà microscopici, per esempio la misura della pressione potrà registrare variazioni che avvengono in tempi di circa 10^{-7} s e perderà tutte le informazioni sulle variazioni che avvengono in tempi di ordine 10^{-15} s (scala temporale dei processi atomici). La nostra definizione di pressione pertanto contiene in maniera naturale un media temporale dovuta alla differenza tra le scale umane e quelle microscopiche. Facciamo un altro esempio: descrivere un fluido con un campo di densità $\rho(\mathbf{x})$ = suppone che la densità in ogni punto sia la densità media di un cubetto di gas di dimensione mesoscopica (molto piccolo rispetto al macroscopico ma molto grande rispetto al microscopico) che contiene comunque un numero enorme di molecole. Questo cubetto è proprio la risoluzione spaziale dei nostri strumenti che misurano la densità e

*federico.belliardo@sns.it

logicamente è anche il limite a cui ha senso per noi definire la densità stessa. Anche in questo caso perdiamo l'informazione su ciò che succede nel molto piccolo.

Un fluido omogeneo è tale per cui la sua densità è una costante in ogni punto: $\rho(\mathbf{x})$. Tutte le fluttuazioni microscopiche sono state soppresse perché queste non sono rilevabili dai nostri strumenti, che appunto hanno basse risoluzioni spaziali e temporali. Similmente possiamo introdurre il concetto di fluido alla temperatura uniforme T (nello stesso senso in cui è uniforme la densità).

Questi processi di media spazio-temporale come si vede possono portare ad un'enorme economia nella descrizione dei sistemi: condensiamo infatti tutto ciò che è importante a livello macroscopico ad una manciata di variabili.

Facciamo un'ulteriore esempio, definendo una variabile qualitativamente diversa da quelle descritte prima. La superficie di un bicchiere d'acqua è un ribollire di molecole che evaporano e rientrano nella massa liquida. Tuttavia se non siamo in grado di distinguere questi movimenti molecolari che ne rendono la superficie un oggetto non ben definito possiamo tracciare una curva geometrica che delimiti l'acqua nel bicchiere da tutto il resto (bicchiere, aria, ...), questa identifica una porzione di spazio tridimensionale la cui misura è proprio il volume V dell'acqua.

Una variabile termodinamica è ciò che rimane del processo di media e approssimazione appena descritto. Un sistema termodinamico è un insieme macroscopico di atomi o molecole descritto da un insieme (tipicamente piccolo) di variabili termodinamiche.

Le variabili termodinamiche sono distinte in due tipologie: esse possono essere *estensive* o *intensive*:

- *estensive*: come dice il nome esse sono legate all'estensione di un sistema e lo caratterizzano globalmente. Supponiamo di avere due copie del sistema in studio, considerandoli come un unico sistema il valore di queste variabili raddoppierà. Alcuni esempi sono: l'energia interna totale, l'entropia totale, il volume, il numero di particelle, ...
- *intensive*: esse caratterizzano il sistema indipendentemente dalle sue dimensioni e sono associabili ad un punto dello spazio. Alcuni esempi comuni sono la temperatura e la densità. Immaginando di raddoppiare il sistema in studio non si avrà ovviamente un sistema con temperatura doppia ma un sistema più grande alla stessa temperatura di partenza.

Nel seguito ci occuperemo di termodinamica di **equilibrio**, cioè descriveremo quei sistemi le cui variabili termodinamiche rimangono costanti indefinitamente nel tempo se non perturbati. Molto spesso nei problemi si considerano

trasformazioni di quasi-equilibrio, cioè che avvengono così lentamente da poter considerare in ogni istante il sistema come all'equilibrio e poter applicare le leggi ricavate in questi casi.

1.2 Le equazioni di stato

In generale l'equazione di stato per un sistema termodinamico avente come variabili estensive X_i e come variabili intensive Y_i è una relazione del tipo:

$$f(X_i, Y_i) = T \quad (1)$$

Cioè l'equazione di stato ci dice genericamente quali sono i valori possibili delle variabili meccaniche del sistema per cui il sistema si trova alla temperatura T . Essa può essere ricavata in modo sperimentale. Vediamo alcuni esempi di equazioni di stato:

- Equazione di stato dei gas perfetti: $\frac{pV}{nR} = T$
- Equazione di stato di un elastico: $F = \gamma T (l - \bar{l})$
- Equazione di stato della radiazione elettromagnetica: $p = \frac{1}{3}bT^4$

Vediamo che le variabili che caratterizzano l'equazione di stato del gas sono pressione, volume e numero di moli. Ma un sistema termodinamico diverso può avere variabili macroscopiche diverse. Un elastico per esempio ha la tensione F e la lunghezza l come variabili termodinamiche. Pochi passaggi di algebra elementare permettono di scrivere le equazioni di sopra nella forma dell'equazione 1. **Attenzione:** l'equazione di stato non è sufficiente da sola a determinare la termodinamica, vi bisogno anche di altre informazioni. Per esempio si può fornire il calore specifico oppure l'energia interna $U(T, V)$.

1.3 L'energia interna

L'energia interna di un sistema è l'energia cinetica e potenziale totale dei suoi componenti microscopici, cioè:

$$U = K + V$$

Come abbiamo detto l'equazione di stato non basta per definire la termodinamica, vi è bisogno di altre relazioni che possono essere ricavate sperimentalmente oppure da una conoscenza della natura componenti microscopici del sistema. La teoria cinetica dei gas fornisce un'espressione semplice per

l'energia interna di gas ideale, che come ho detto è indipendente dall'equazione di stato. Sistemi diversi avranno energie interne diverse, scriviamo alcune energie interne di sistemi notevoli:

- Energia interna dei gas perfetti monoatomici: $U = \frac{3}{2}nRT$ (i provi a vedere che relazione c'è tra pV e U)
- Energia interna di un elastico: $U = k\bar{l}T$
- Energia interna di un gas di fotoni : $U = bVT^4$

A questo punto l'energia interna e l'equazione di stato sono in grado insieme di determinare la termodinamica del sistema. Come già accennato l'energia interna è estensiva e additiva per sistemi non interagenti (o di cui si possa trascurare l'interazione).

1.4 Differenziali esatti e inesatti

Nella termodinamica si lavorerà spesso con quantità infinitesime. Useremo però due notazioni diverse. Indicheremo con df una quantità piccola che si può pensare come la variazione di una certa funzione $f(X_i, Y_j)$ delle grandezze termodinamiche, definita come:

$$df = \sum_i \frac{\partial f}{\partial X_i} dX_i + \sum_j \frac{\partial f}{\partial Y_j} dY_j \quad (2)$$

Useremo la notazione δX per quelle quantità infinitesime che non sono interpretabili come la variazione di una certa funzione.

Nel seguito l'insieme di valori delle variabili termodinamiche che di fatto identifica uno stato di equilibrio sarà indicato con una sola lettera, dunque:

$$(U_A, V_A, p_A, \dots) \rightarrow A$$

Un percorso nello spazio degli stati non è altro che una funzione γ di un parametro tempo t che associa ad ogni istante un dato stato $\gamma(t)$ che la n -upla di valori delle variabili termodinamiche.

Possiamo definire la variazione totale di una quantità che ammette un differenziale esatto tra due stati A e B come l'integrale:

$$\Delta X = \int_A^B dX = f(B) - f(A) \quad (3)$$

Esso evidentemente non dipende dal percorso perché è semplicemente la differenza dei valori della funzione f valutata nei punti A e B .

Invece in generale l'integrale di un differenziale inesatto:

$$\Delta X = \int_{A \rightarrow B} \delta X$$

dipende dal percorso che si compie per andare da A a B nello spazio degli stati.

Facciamo un esempio: se si sta facendo una camminata in montagna la variazione di altitudine è il differenziale esatto mentre le calorie consumate sono un differenziale inesatto. Andando da valle alla cima e poi ritornando in basso la variazione totale di altitudine è nulla, mentre le calorie consumate in totale sono chiaramente diverse da zero.

Si sente dire spesso che un differenziale esatto è la variazione infinitesima di una funzione di stato. Una funzione di stato non è altro che una funzione delle grandezze termodinamiche, il lettore non si lasci trarre in inganno dall'aggettivo "di stato": non aggiunge nulla al concetto di funzione. I differenziali inesatti non sono la variazione di alcuna funzione.

1.5 Il primo principio della termodinamica

Dato un sistema all'equilibrio assumiamo di conoscerne l'energia interna. Il primo principio della termodinamica afferma che:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (4)$$

dove δQ e δW sono rispettivamente il calore e il lavoro scambiati. Essi non sono dei differenziali esatti, tuttavia il principio afferma che la loro differenza lo è. Il lavoro è l'energia trasferita dal sistema all'ambiente attraverso processi macroscopici. Esso è in generale associato a una variazione delle quantità estensive X_i del sistema. Definiamo le forze generalizzate come le quantità intensive F_i che compaiono nell'espressione del differenziale δW quando si variano in maniera infinitesima i parametri estensivi X_i :

$$\delta W = \sum_i F_i dX_i \quad (5)$$

Esempi di forze generalizzate sono la pressione e la tensione superficiale (che sarà usata in seguito), scriviamo:

$$\delta W = p dV - \sigma dA \quad (6)$$

Il lavoro nel caso della variazione del volume è ovviamente fatto dalla forza di pressione che agisce sul pistone e che lo solleva. Benché dV sia un differenziale esatto al moltiplicazione per $p(V, T)$ lo rende inesatto. Questo è

intuitivo perché il lavoro totale corrisponde a calcolare l'area sottesa a $p(V)$ la quale dipende dal percorso poiché dipende dalla particolare funzione $p(V, T)$. Nel caso della tensione superficiale è eseguito dalle forze di coesione sulla superficie esterna del fluido. Nel caso di un elastico il lavoro è:

$$\delta W = -Fdl = -\gamma T (l - \bar{l}) dl$$

ed è ovviamente svolto dalla forza elastica. Possono anche esservi contributi dati dalle forze elettromagnetiche di polarizzazione e magnetizzazione di un materiale che generano o orientano i dipoli. Con la convenzione sui segni adottata il lavoro δW è positivo quando è svolto dal sistema sull'ambiente. Giustamente se il sistema compie lavoro sull'ambiente (per esempio espandendosi) esso diminuisce la sua energia interna. Notiamo come il segno del lavoro svolto dalla pressione e quello delle forze di natura elastica sia opposto. Questa è una caratteristica delle forze di richiamo.

Sperimentalmente esiste un altro modo far avvenire un trasferimento di energia. Il moto disordinato molecolare può trasmettere energia: abbiamo esperienza di ciò scaldando una sbarretta di metallo su una fiamma libera. Attraverso la loro energia cinetica “disordinata” le particelle trasferiranno energia da un estremo all'altro della sbarretta. Questo processo non è mediato da alcuna “forza” macroscopica e costituisce quello che si chiama un flusso di calore. Il primo principio della termodinamica di fatto è una definizione di calore scambiato. In questo modo incorporando tutti i possibili modi con cui un corpo può scambiare energia il primo principio di fatto è un'espressione della conservazione dell'energia.

Possiamo scrivere pertanto il primo principio come:

$$dU = \delta Q - \sum_i F_i dX_i \quad (7)$$

Si può isolare un sistema in modo che compia trasformazioni senza trasferimento di calore, in tal caso $\delta Q = 0$ e la trasformazione si dice adiabatica.

1.6 Trasformazioni reversibili e irreversibili

In termodinamica abbiamo spesso a che fare con trasformazioni quasi-statiche, cioè che avvengono molto lentamente, passando per stati di equilibrio. Questo garantisce che il sistema rimanga omogeneo e sia caratterizzabile sempre da variabili termodinamiche omogenee. Per esempio una lenta compressione fa sì che la pressione e la temperatura di un gas rimangano uniformi. In ogni istante di tempo possiamo applicare le leggi ricavate per gli stati

di equilibrio. Di questa classe di trasformazioni se ne considera spesso un sottoinsieme: le trasformazioni reversibile, caratterizzate dal fatto che le singole trasformazioni infinitesime che la costituiscono possono essere percorse al contrario partendo dallo stato finale riportando **sia il sistema che l'ambiente** allo stato iniziale. I processi reversibili sono quasi-statici. Ma non tutte le trasformazioni quasi-statiche sono reversibili. Si consideri a titolo di esempio un gas che si comprime adiabaticamente molto lentamente ma in cui il pistone presenta attrito.

1.7 La disuguaglianza di Clausius

Dal secondo principio come lo abbiamo enunciato è possibile dimostrare la disuguaglianza di Clausius. Sia data una macchina termica che scambia delle quantità di calore ΔQ_i con delle sorgenti a temperatura T_i , compiendo un ciclo abbiamo che vale sempre:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (8)$$

dove bisogna sommare su tutti gli scambi termici che la macchina compie durante il ciclo. La disuguaglianza è saturata solo nel caso in cui il ciclo sia reversibile.

1.8 Un richiamo all'entropia

Dato un sistema definiamo la variazione di entropia tra due stati di equilibrio A e B con la seguente costruzione: immaginiamo di portare il sistema da A a B eseguendo un processo reversibile (per ipotesi) che passa quindi per stati di equilibrio facendo scambiare al sistema calore in quantità ΔQ_i con sorgenti (*reservoir*) alla temperatura T_i . Allora la variazione di entropia è definita come:

$$S(B) - S(A) = \sum_{i, rev}^{A \rightarrow B} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \quad (9)$$

Notiamo che è importate che sia lo stato finale che iniziale siano di equilibrio (stiamo facendo termodinamica di equilibrio) poiché devono essere collegati da una trasformazione reversibile.

Benché non sia a priori evidente la disuguaglianza di Clausius stabilisce che questa definizione è ben posta cioè se consideriamo due percorsi reversibili 1 e 2 abbiamo:

$$\sum_1^{A \rightarrow B} \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \sum_2^{B \rightarrow A} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

cioè:

$$\sum_1^{A \rightarrow B} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \sum_2^{B \rightarrow A} \frac{-\Delta Q_i}{T_i} = \sum_2^{A \rightarrow B} \frac{\Delta Q_i}{T_i}$$

Infatti si può riassorbire il $-$ introdotto percorrendo al contrario il percorso 2, dunque percorrendolo da A a B . Si vede che la definizione di variazione di entropia tra due stati A e B è ben posta in quanto non dipende dal percorso. Quindi S è una funzione di stato, cioè una legittima funzione dello stato termodinamico del sistema. Osserviamo che essa è definita mediante la sua variazione.

Se il sistema è composto da due parti non interagenti si vede come la definizione risulti additiva. Chiamati cioè A_1 e A_2 gli stati iniziali dei due sistemi e B_1 e B_2 quelli finali abbiamo che:

$$S(A1 \rightarrow B1, A2 \rightarrow B2) = S(A1 \rightarrow B1) + S(A2 \rightarrow B2)$$

La quantità di calore necessaria per compiere la trasformazione scala come le dimensioni del sistema come si vede dal primo principio (scalano sia l'energia interna che il lavoro, che sono estensivi). S è dunque anche una grandezza estensiva.

L'entropia di un sistema che passa da uno stato A ad uno stato B (entrambi di equilibrio) eseguendo una trasformazione irreversibile è:

$$S(B) - S(A) \geq \sum_{i, irr}^{A \rightarrow B} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \quad (10)$$

con T_i le temperature dei *reservoir*, questa relazione segue dalla disuguaglianza di Clausius. Supponiamo infatti di avere un ciclo termodinamico costituito da una trasformazione reversibile da B a A e di una irreversibile da A a B , allora dalla sezione precedente abbiamo:

$$\sum_{i, rev}^{B \rightarrow A} \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \sum_{i, irr}^{A \rightarrow B} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

nella quale possiamo invertire il senso di percorrenza del cammino reversibile (prendendo un segno $-$ nel calore) e ottenere la disequazione 10.

Se in particolare il sistema non scambia calore si ha:

$$S(B) \geq S(A) \quad (11)$$

Ricordiamo che la termodinamica di equilibrio è in grado di fornire descrizioni di processi che avvengono senza passare per stati di equilibrio (in particolare irreversibilmente) ma i cui stati iniziali e finali sono di equilibrio. Per esempio posso definire l'entropia di due corpi a temperatura diversa divisi da un muro diatermico che vengono successivamente messi in contatto e termalizzano violentemente in un nuovo stato di equilibrio. L'entropia degli stati intermedi non è definita (perché non sono di equilibrio) ma la differenza di entropia lo è e può essere computata.

Se il sistema scambia calore in maniera irreversibile con una sorgente a temperatura T scriviamo a livello infinitesimo:

$$\delta Q \leq TdS \quad (12)$$

se il calore è scambiato in maniera reversibile allora la temperatura della sorgente è anche quella del corpo. Otteniamo:

$$\delta Q = TdS \quad (13)$$

Siamo arrivati all'espressione definitiva del primo principio della termodinamica nel caso di una trasformazione reversibile. Spesso abbiamo l'energia interna espressa in termini della temperatura. Consideriamo questo caso:

$$dU(T, X_i) = TdS - \sum_i F_i dX_i \quad (14)$$

La relazione tra i differenziali può essere integrata per trovare l'entropia $S = S(T, X_i)$.

Vediamo un esempio di questa procedura nel caso dell'elastico. L'energia interna è $U = k\bar{l}T$ e l'equazione di stato $F = k_0T(l - \bar{l})$, sostituiamo:

$$k\bar{l}dT = TdS - \gamma T(l - \bar{l}) dl$$

$$dS = k\bar{l}\frac{dT}{T} + \gamma(l - \bar{l}) dl$$

Gli stati del sistema sono caratterizzati dalle variabili T ed l . Vogliamo trovare l'entropia ad un generico punto (T, l) . Possiamo sfruttare il fatto che S è una funzione (di stato) e eseguire prima una trasformazione a l costante per raggiungere il T desiderato e poi una trasformazione a T costante per raggiungere la lunghezza finale.

Se indichiamo lo stato iniziale con (T_0, l_0) e quello finale con (T, l) possiamo calcolare l'entropia lungo il percorso:

$$(T_0, l_0) \rightarrow (T, l_0) \rightarrow (T, l)$$

Dunque integriamo $dS = k\bar{l}\frac{dT}{T}$ per trovare l'entropia intermedia $S(T, l_0) = k\bar{l}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S_0$, dove T_0 è la temperatura di partenza e S_0 è l'entropia dello stato iniziale. Integriamo ora lungo la trasformazione a T costante. Si parte da l_0 per raggiungere l , otteniamo (sommandola all'entropia precedente):

$$S(T, l) = k\bar{l}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{\gamma}{2}(l - \bar{l})^2 + cost$$

Noi abbiamo sempre solo definito la variazione di entropia e non l'entropia assoluta, in effetti essa è definita a meno di una costante. Il valore di questa costante è irrilevante se ci occupiamo solo di variazioni di entropia (come faremo).

Notiamo che nel logaritmo ho tenuto la costante T_0 che serve per dare senso al logaritmo stesso ma anche lei diventa irrilevante ai fini del calcolo delle differenze di entropia.

Un calcolo simile porta alla determinazione della variazione di entropia del gas perfetto monoatomico tra lo stato iniziale (p_1, V_1) e (p_2, V_2) che è:

$$\Delta S = \frac{3}{2}nR\ln\left(\frac{p_2V_2^\gamma}{p_1V_1^\gamma}\right) = \frac{3}{2}nR\ln\left(\frac{T_2V_2^{\gamma-1}}{T_1V_1^{\gamma-1}}\right) \quad (15)$$

dove $\gamma = \frac{5}{3}$ è anche il rapporto tra il calore specifico a pressione costante e quello a volume costante.

1.9 Alcune osservazioni sull'entropia

Consideriamo un sistema immerso in un ambiente. L'insieme sistema + ambiente è chiamato universo. L'universo globalmente non scambia calore con nulla, poiché non vi è alcuna sorgente termica al di fuori di esso. Pertanto abbiamo:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} \geq 0 \quad (16)$$

e

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = 0 \quad (17)$$

se nell'universo avvengono solo trasformazioni reversibili. Prestiamo bene attenzione che questo **NON** significa che un sistema che svolge una trasformazione reversibile non aumenta la sua entropia, significa solamente che l'entropia totale (ambiente+sistema) non aumenta.

$$\Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = 0$$

ma può essere chiaramente $\Delta S_{sist} \neq 0$ anche se le trasformazioni sono reversibili. In effetti l'entropia del sistema può anche diminuire senza che questo risulti in una violazione del secondo principio. Siamo tutti familiari con il concetto di frigorifero.

In una trasformazione reversibile quindi la variazione di entropia dell'ambiente compensa sempre quella del sistema:

$$\Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = 0$$

Abbiamo precedentemente definito il concetto di trasformazione adiabatica come una in cui il sistema non scambia calore con l'ambiente. Se la trasformazione è reversibile allora vale:

$$\delta Q = T dS_{sist}$$

e con $\delta Q = 0$ vediamo che $dS_{sist} = 0$, che implica $dS_{amb} = 0$ ed è consistente con quanto detto prima. Prestiamo tuttavia attenzione perché una trasformazione adiabatica non reversibile non mantiene costante l'entropia del sistema. Il fatto che le reversibili lo facciano è sorgente di confusione. Bisogna stare attenti a non pensare che una generica adiabatica non reversibile sia isoentropica. Consideriamo un gas perfetto rinchiuso in una bombola che viene iniettato velocemente dentro una stanza in cui è fatto il vuoto. Quel "velocemente" significa che la trasformazione avviene senza che il gas scambi calore con l'esterno, cioè $\delta Q = 0$. Inoltre esso non compie lavoro contro nulla mentre si espande cioè vale $\delta W = 0$. La trasformazione sicuramente è adiabatica. E' anche isoentropica? E' reversibile? La trasformazione non causa una variazione di temperatura del gas, poiché $\Delta U = 0$. La trasformazione aumenta l'entropia del gas, dunque non è isoentropica. L'ambiente non riceve calore e quindi la sua entropia non cambia. L'entropia globale dell'universo quindi aumenta e la trasformazione deve essere irreversibile.

1.10 Relazioni termodinamiche

Con l'introduzione dell'entropia abbiamo completato il quadro sulle grandezze termodinamiche che caratterizzano tutti i sistemi. Vediamo alcune manipolazioni e calcoli utili.

Nelle sezione precedente si è arrivati alla relazione:

$$dU = TdS - pdV \quad (18)$$

Questo significa che se esprimiamo l'energia interna U in funzione delle variabili S, V allora a volume fissato ($dV = 0$) il rapporto incrementale di $U(S, V)$ su S (che nel limite diventa una derivata parziale) è proprio la temperatura T . Vale un ragionamento simile per una variazione di V a entropia costante. Possiamo riassumere quanto detto nelle relazioni:

$$T(S, V) = \left. \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right|_V \quad p(S, V) = - \left. \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right|_S \quad (19)$$

Spesso nelle sezioni precedenti abbiamo espresso U come funzione di T e V . Questo è possibile, si pensi che basta invertire la prima delle relazioni scritte per ottenere:

$$U(S(T, V), V) = U(T, V)$$

con un piccolissimo abuso di notazioni per il fatto che le U scritte come funzioni di due variabili (si pensi a una $f(x, y)$) sono funzioni diverse. Cambiate le variabili possiamo scrivere:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \quad (20)$$

Valgono equazioni simili per ogni possibile cambio di variabili.

1.11 Capacità termiche

Vediamo ora come sono definiti e come si calcolano le capacità termiche. Per un sistema PVT ha senso chiedersi quale sia la quantità di calore da fornire per aumentare la temperatura di un corpo mantenendo costanti il volume oppure la pressione. Queste sono rispettivamente le capacità termiche a volume e pressione costante.

$$dU = \delta Q - pdV$$

scriviamo:

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

con $dV = 0$ abbiamo:

$$C_v = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = \left. \frac{dU(T, V)}{dT} \right|_V \quad (21)$$

Per calcolare la capacità termica a pressione costante risulta invece necessario cambiare le variabili in cui si esprime U e passare a $U = U(T, p)$. Facciamolo. Come abbiamo imparato nella sezione precedente scriviamo il differenziale:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp$$

L'equazione di stato $f(V, p) = T$ fornisce il volume in funzione della pressione e della temperatura: $V = V(p, T)$, dunque:

$$dU = \delta Q - p \left(\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT \right)$$

e uguagliandola con l'espressione precedente abbiamo:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp = \delta Q - p \left(\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT \right)$$

Imponendo $dp = 0$ abbiamo:

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial U(T, p)}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right|_p \quad (22)$$

A partire dalle capacità termiche si possono ricavare i calori specifici per unità di massa o per mole (dividendo per il numero di moli $c_v = \frac{C_v}{n}$). Esiste una relazione tra il calore specifico molare a pressione costante e quello a volume costante di **un gas perfetto** nota come relazione di Mayer:

$$c_p - c_v = R \quad (23)$$

Essa si ricava applicando le formule precedenti. Prestate ben attenzione che questa è vera solo per il gas perfetto!

1.12 Principio di massimo dell'entropia

Il secondo principio della termodinamica afferma che l'entropia di un sistema isolato che può compiere trasformazioni reversibili o irreversibili può solamente aumentare. Specificheremo questo principio assumendo che si possa scrivere l'entropia definita nella sezione precedente come funzione delle variabili estensive U, X_i :

$$S = S(U, X_i)$$

dove U è l'energia interna totale e X_i sono tutte le altre variabili estensive non vincolare che possiede il sistema. Stiamo supponendo che tutti gli stati

caratterizzati dalle extra-variabili X_i possano esistere come stati di equilibrio per esempio perché sono presenti dei muri nel sistema, così che si possa definire l'entropia. In assenza dei *constraint* fisici si osserva che lo stato scelto dal sistema dopo l'evoluzione (non reversibile in generale) è quello le cui variabili X_i massimizzano l'entropia e questo sarà lo stato di equilibrio alla data energia. Infatti abbiamo visto nella sezione precedente che le trasformazioni spontanee causano un aumento di entropia: il sistema smetterà di evolvere spontaneamente quando si troverà nello stato macroscopico che massimizza l'entropia dati certi vincoli (costanza dell'energia interna nel nostro caso). Poiché questo stato è stazionario lo identifichiamo come stato di equilibrio. Diciamo quindi che se un sistema può eseguire una trasformazione che aumenta l'entropia allora lo fa.

Dunque i valori di X_i che realizzano l'equilibrio sono:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial X_i} \right|_U = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2} \right|_U \leq 0$$

Notiamo che è possibile che il sistema si stabilisca in un massimo locale dell'entropia: un cosiddetto stato metastabile. In questa situazione ci aspettiamo che dopo un tempo sufficientemente lungo il sistema esegua la trasformazione che lo porta nel massimo assoluto.

Attenzione: è tipico che anche il volume sia fissato, in questo caso esso non ricade nell'insieme delle variabili rispetto a cui minimizzare:

$$S = S(U, V, X_i)$$

Questo principio ci fornisce un modo pratico per trovare gli stati di equilibrio di un sistema in presenza di variabili non vincolate.

Due esempi di applicazione di questo principio sono la determinazione della posizione di equilibrio di un setto mobile tra due gas in una scatola o la determinazione della temperatura di equilibrio di due corpi messi a contatto.

2 Gas reali

Un prima modifica all'equazione dei gas ideali è tenere in considerazione il volume escluso, cioè il volume finito che occupano le molecole del gas che è pertanto escluso dalla dinamica delle particelle. Questo porta a scrivere:

$$p(V - b) = RT \quad n = 1$$

Procediamo con una stima rozza del volume escluso b . Senza curarsi di fattori geometrici riguardanti il volume o la forma delle molecole abbiamo la stima: $b = N_A l^3$, dove l è la lunghezza caratteristica delle molecole e N_A è il numero di Avogadro. Nel nostro caso l è il diametro ma a questo livello di approssimazione sarebbe stato identico considerare il raggio ¹. Dunque otteniamo: $d = \sqrt[3]{\frac{b}{N_A}}$.

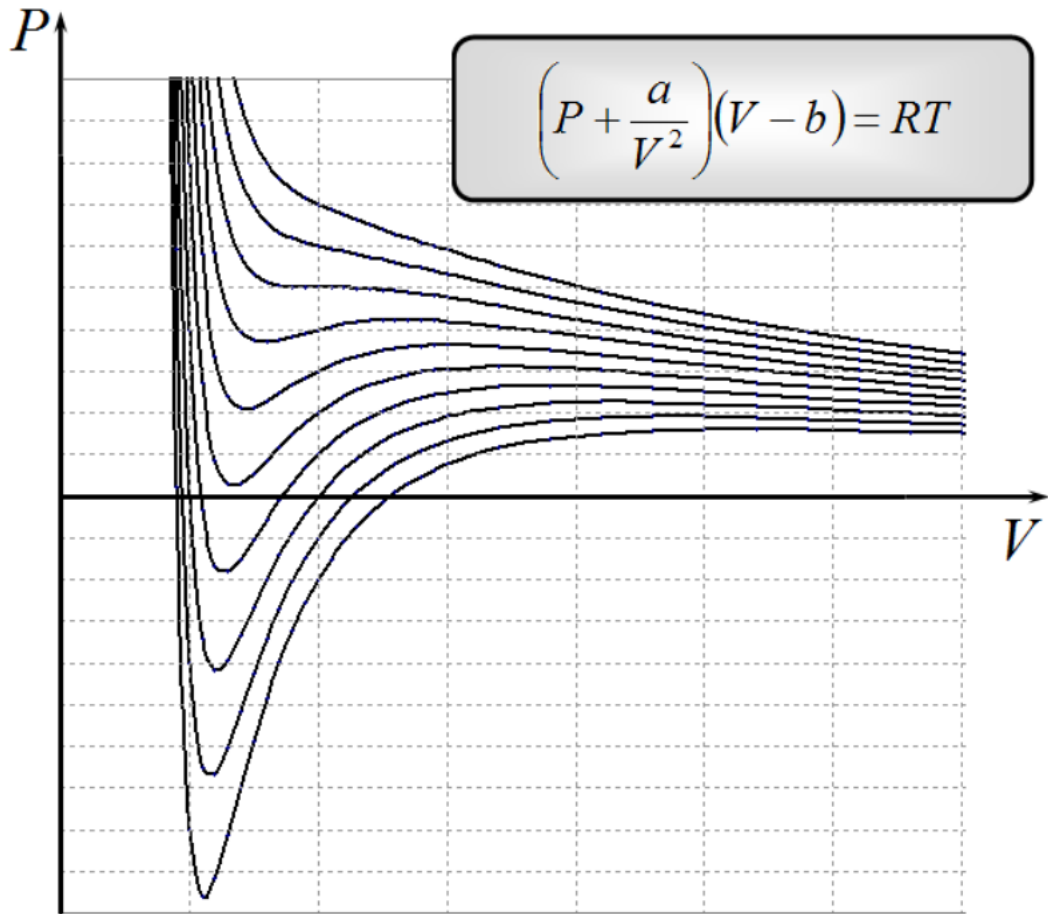


Figura 1: Isotherme del gas di Van der Waals.

L'equazione completa di Van der Waals si scrive

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (24)$$

¹Una certa lunghezza l si dice caratteristica di un oggetto se le sue dimensioni spaziali sono scrivibile in termini di questa a meno di fattori numerici con ordine di grandezza 1.

Il termine aggiuntivo nella pressione vuole considerare il fatto che la pressione di un gas reale è minore di quella di un gas perfetto nelle stesse condizioni di volume e temperatura a causa dell'attrazione tra le molecole. Questa diminuzione di pressione deve essere in prima approssimazione proporzionale al quadrato della densità del fluido poiché questo è il fattore che compare nella probabilità che due molecole si avvicinino a sufficienza da “sentire” la reciproca interazione.

Osserviamo le isoterme del gas: esse presentano un andamento non monotono. In effetti nella regione in cui questo dovrebbe succedere il fluido all'equilibrio esegue invece una transizione di fase da gassoso a liquido. I dettagli di come questo succede si trovano nei complementi.

Ci chiediamo qual è il valore della temperatura per cui scompare l'andamento non monotono della pressione $p(V)$ mostrato nel grafico e dove si trova il punto di flesso (p, V) per questa temperatura. Queste condizioni termodinamiche sono chiamate critiche. Al punto (p_c, V_c, T_c) vengono a coincidere le tre soluzioni di $p(V) = p_c$. Questa equazione si scrive come

$$p_c V^3 - (RT_c + bp_c)V^2 + aV - ab = 0$$

raccogliendo p_c :

$$p_c \left(V^3 - \left(\frac{RT_c}{p_c} + b \right) V^2 + \frac{aV - ab}{p_c} \right) = 0$$

che deve essere della forma: $p_c(V - V_c)^3$. Uguagliando i coefficienti del polinomio di terzo grado si ottiene il sistema di equazioni:

$$\begin{cases} 3p_c V_c = RT_c + bp_c \\ 3p_c V_c^2 = a \\ p_c V_c^3 = ab \end{cases} \quad (25)$$

Dal quale si ottengono le espressioni: $a_W = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c}$, $b_W = \frac{RT_c}{8p_c}$ e $V_c = 3b$.

Altre questo punto critico viene meno la distinzione stessa tra fase liquida e fase solida. Non si ha alcuna transizione di fase.

3 La tensione superficiale

In un fluido interagente le cui molecole si attraggono è presente il fenomeno della tensione superficiale. Le molecole che si trovano sulla superficie di un

certo campione sono attratte verso l'interno (per coesione) facendo sì che essa si comporti come una membrana elastica. Dato un campione di materia è quindi possibile compiere lavoro su di esso non solo mediante compressione (cambi di volume) ma anche per mezzo di cambi di forma. Cioè il primo principio si scrive:

$$dW = pdV - \sigma dA$$

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA \quad (26)$$

L'energia associata ad un aumento dell'area è positiva. Possiamo dunque definire la tensione superficiale σ come:

$$\sigma = \left. \frac{\partial U}{\partial A} \right|_{S,V} \quad (27)$$

La tensione superficiale può anche essere interpretata come forza per unità di lunghezza, questo si può vedere sfruttando l'analogia con una banda elastica rettangolare. Se a e b sono le sue dimensioni ed essa viene allungata a $a + da$ con una forza F vediamo che il lavoro fatto è $W = Fda$ e l'aumento di energia della superficie: $W = \sigma bda$, pertanto $\sigma = \frac{F}{b}$, cioè la tensione superficiale è la forza per unità di lunghezza.

Consideriamo un sistema costituito da una goccia di liquido e l'ambiente in cui essa si trova. Scriviamo l'energia interna totale (goccia + ambiente) e proseguiamo all'applicazione del secondo principio della termodinamica, minimizzando l'energia interna:

$$U_{tot}(S, V, [S_g, V_g, A_g]) = U_g(S_g, V_g, A_g) + U_a(S - S_g, V - V_g) \quad (28)$$

Fissiamo l'entropia e il volume totale di goccia+ambiente ma li lasciamo libera la goccia di espandersi e di scambiare calore. L'energia totale è data dalla somma dell'energia della goccia U_g che dipende anche dall'area della sua superficie A_g e l'energia dell'ambiente che dipende dalle variabili $S_a = S - S_g$ e $V_a = V - V_g$.

Scriviamo la generica variazione di U_{tot} rispetto alle variabili non costrette:

$$dU_{tot} = (T_g - T_a) dS_g - (p_g - p_a) dV_g + \sigma dA_g \quad (29)$$

Al minimo le variabili termodinamiche renderanno nulla la variazione di energia interna. Il minimo si avrà dunque per $T_g = T_a$, cioè quando la goccia sarà in equilibrio termico con l'esterno ovviamente. Dobbiamo trovare il volume e la forma che minimizzano l'energia e dunque rendono nulla la variazione calcolata. Assumiamo che la tensione superficiale sia uniforme sulla superficie. Sappiamo che l'energia decresce se decresce l'area della superficie

della goccia di liquido. A parità di volume la forma che ha minor area superficiale è la sfera. Possiamo quindi restringerci a trovare il volume della goccia che minimizza l'energia tra quelle sferiche poiché qualsiasi deviazione da questa forma a parità di volume aumenta l'energia. In generale ricordiamo che l'area e il volume sono due variabili indipendenti, questo non è più vero se ci costringiamo alla forma sferica. Vogliamo annullare la variazione di energia rispetto a variazioni del raggio dunque scriviamo:

$$-(p_g - p_a)4\pi r^2 dr + \sigma 8\pi r dr = 0$$

da cui deriva:

$$p_g - p_a = \frac{2\sigma}{r}$$

Otteniamo dunque una relazione che deve essere valida all'equilibrio tra pressione e il raggio di una gocciolina di acqua, questa si chiama equazione di Young-Laplace. Consideriamo un capillare inserito all'interno di un liquido. Si osserva che il livello del liquido nel capillare si abbassa e si forma un menisco emisferico (per ipotesi). Si calcolerà come la pressione di vapor saturo di un fluido dipende dalla curvatura della sua superficie.

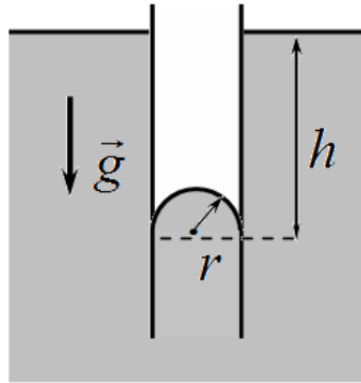


Figura 2

Imponiamo l'equilibrio delle forze (delle pressioni) sulla base sul liquido all'altezza h sfruttando quanto imparato prima. L'altezza h è misurata dalla superficie all'inizio del menisco, nel punto di contatto tra l'acqua e la parete. L'equilibrio delle forze è:

$$p_0 + \rho_L gh = p_0 + \rho_G gh + \frac{2\sigma}{r}$$

dove p_0 è la pressione di vapore saturo sulla superficie dell'acqua. Da questa equazione otteniamo l'espressione per h :

$$h = \frac{2\sigma}{gr(\rho_L - \rho_G)}$$

Sostituendo nella formula per la pressione sulla cima del menisco abbiamo che:

$$\Delta p_S = \rho_G gh = \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_G}{\rho_G + \rho_L} \sim \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_G}{\rho_L}$$

4 Complementi

4.1 Definizione di temperatura

Abbiamo parlato di variabili termodinamiche di natura meccanica, tuttavia l'esperienza comune ci dice che dobbiamo definire un'altra variabile utile, che caratterizzi la possibilità di un corpo di essere caldo o freddo, la chiameremo temperatura.

Abbiamo già introdotto una nozione di equilibrio tra due sistemi termodinamici: se essi sono messi in contatto di modo che possano scambiare calore (ma non lavoro per esempio) le loro variabili termodinamiche (meccaniche) rimarranno costanti.

Una definizione pratica può essere costruita per esempio per mezzo di un termometro a gas, cioè definendo la temperatura come proporzionale al volume di una piccola quantità di gas perfetto (a bassa densità) mantenuto a pressione costante una volta che ha raggiunto l'equilibrio con il sistema che vogliamo caratterizzare. Questo termometro sfrutta la dilatazione volumica dei gas. La nozione di temperatura che introduciamo in questo modo è nota come temperatura assoluta.

$$T \propto V \tag{30}$$

Si vede sperimentalmente che è una buona definizione. Se due corpi hanno infatti la stessa temperatura allora sono in equilibrio tra di loro.

Pertanto per noi la temperatura sarà un numero reale e con questo potremmo anche affermare che un corpo ha una temperatura maggiore o minore di un altro.

Notiamo che la temperatura (come già affermato nell'introduzione) è una quantità intensiva.

4.2 Il secondo principio della termodinamica

Varie osservazioni sperimentali sono state condensate (verso la metà dell'800) nel secondo principio della termodinamica. Esso ammette almeno due formulazioni equivalenti:

Postulato di Lord Kelvin: E' impossibile realizzare un ciclo termodinamico il cui unico risultato sia di trasferire una quantità di calore da un corpo caldo ad uno freddo.

Postulato di Clausius: E' impossibile realizzare un ciclo termodinamico il cui unico risultato sia di trasformare interamente in lavoro una quantità di calore assorbita da un'unica sorgente a temperatura uniforme.

Tralascieremo la dimostrazione dell'equivalenza tra questi, che si può trovare su un qualunque libro.

4.3 Macchine termiche e teorema di Carnot

Una macchina termica è un sistema che compie trasformazioni cicliche scambiando calore e lavoro con sorgenti e con l'ambiente. Spesso ci si limita a scambiare calore con una sorgente calda e con una fredda. Si definisce il rendimento di una macchina il rapporto tra il lavoro prodotto e il calore assorbito dalla sorgente calda, cioè:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} \quad (31)$$

Una macchina si dice ideale quando è reversibile cioè è possibile farla lavorare compiendo il ciclo termodinamico all'incontrario. Solo dai principi enunciati si può mostrare che esiste una relazione tra il rendimento di una qualsiasi macchina termica che lavora tra due temperature e una macchina ideale reversibile che lavora tra le stesse due temperature. Vale infatti:

$$\eta \leq \eta_{rev} \quad (32)$$

La disuguaglianza è saturata da tutte le macchine reversibili.

Il più semplice esempio di ciclo reversibile tra due temperature è costituito da un ciclo di Carnot, cioè due isoterme e due adiabatiche in cui il fluido termico è un gas perfetto. Il suo rendimento è: $\eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$. Il lettore è invitato a calcolare il rendimento di una macchina termica che compie un ciclo di Carnot usando come fluido termodinamico la radiazione elettromagnetica (si vedano i problemi).

4.4 Breve introduzione ai potenziali termodinamici

In questa sezione verranno richiamate le definizioni di energia interna e libera (di Helmholtz e di Gibbs). Nel seguito tratteremo sistemi PVT, cioè sistemi in cui siano ben definite le variabili p, V, T e per cui si possa scrivere la termodinamica in termini di queste. Un fluido omogeneo per esempio è un tale sistema, ma lo è anche uno in cui sono presenti fasi differenti in equilibrio tra loro. Consideriamo un sistema di cui sia nota l'energia interna $U(S, V, N)$ e scriviamo il primo principio $dU = \delta Q - \delta W$. Per una generica trasformazione irreversibile infinitesima che avviene scambiando calore δQ con un *reservoir* alla stessa temperatura del sistema abbiamo:

$$dS = S(B) - S(A) \geq \frac{\delta Q}{T}$$

dunque possiamo scrivere:

$$dU \leq TdS - pdV$$

supponiamo che la trasformazione avvenga a fissata entropia e volume, allora abbiamo che

$$dU \Big|_{S,V} \leq 0$$

Un sistema a (S, V) costanti dunque può evolvere spontaneamente solo in stati che diminuiscono l'energia interna. Vedremo dopo che vale un principio di minimo dell'energia. Dall'energia interna possiamo definire altri due utili potenziali termodinamici chiamati energie libere. Sappiamo che $T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V$, possiamo invertire questa equazione e scrivere $S = S(T, V)$. Definiamo $F(T, V)$ come:

$$F(T, V) = U(S(T, V), V) - TS(T, V) \quad (33)$$

Consideriamo una variazione infinitesima di questa energia:

$$dF = dU - TdS - dTS$$

Per prendere questa variazione abbiamo usato sostanzialmente la regola della derivata del prodotto. Ricordiamo la generica variazione di energia interna come $dU \leq TdS - pdV$, sostituendo della seconda equazione otteniamo:

$$dF \leq -pdV - SdT$$

Se il sistema è mantenuto a (T, V) costante l'evoluzione spontanea produce:

$$dF\Big|_{T,V} \leq 0$$

A temperatura costante $dF \leq -pdV$, ci fornisce informazioni sulla massima quantità di lavoro che possiamo estrarre da un sistema. Ciò significa che se abbiamo un sistema mantenuto a temperatura e volume costanti questo può eseguire trasformazioni (reversibili o irreversibili) che possono solamente far diminuire l'energia F .

L'energia libera di Gibbs si ottiene con un procedimento analogo. Data la funzione $F(T, V)$ abbiamo che $p(V, T) = \frac{\partial F(V, T)}{\partial V}\Big|_T$. Da questa possiamo ricavare $V = V(p, T)$, allora $G(p, T)$ è definita come:

$$G(p, T) = F(T, V(p, T)) + pV(T, p) = U(T, p) - TS(T, p) + pV(T, p) \quad (34)$$

eseguendo una variazione infinitesima delle variabili termodinamiche indipendenti T e p otteniamo:

$$dG = dF + pdV + dpV$$

dalla quale si ricava:

$$dG \leq -pdV - SdT + pdV + dpV \leq -SdT + Vdp$$

che implica: $S(p, T) = -\frac{\partial G(p, T)}{\partial T}\Big|_p$ e $V(p, T) = \frac{\partial G(p, T)}{\partial p}\Big|_T$.

L'evoluzione spontanea di un sistema mantenuto a (p, T) costanti produce:

$$dG\Big|_{T,p} \leq 0$$

In effetti vedremo che un sistema mantenuto a (p, T) costante minimizza la sua energia di Gibbs. Questa è la giustificazione dell'applicazione che si fa dell'energia libera di Gibbs nella chimica. In condizioni $(p, T) = \text{const.}$ tipiche nelle reazioni chimiche possiamo discriminare se un certo processo avviene spontaneamente o meno in base al segno della variazione di energia libera che produce.

A titolo di esempio consideriamo un sistema mantenuto a (p, T) costanti contenente acqua in fase liquida e in fase gassosa. La quantità di acqua in una fase o nell'altra può cambiare e il sistema eseguirà trasformazioni conformemente alla diminuzione dell'energia libera di Gibbs e in effetti raggiungerà lo stato di equilibrio quando l'energia libera di Gibbs sarà minima.

I potenziali termodinamici ereditano tutti l'estensività dall'energia interna e dall'entropia.

4.5 Il quadrato termodinamico

Esiste una regola mnemonica molto semplice per ricordarsi cosa otteniamo derivando i potenziali termodinamici senza doverseli ricavare da capo. Nel quadrato in figura si prende il potenziale in uno dei quattro quadranti e lo si deriva rispetto alla variabile sulla punta o sulla coda della freccia, l'altra variabile sulla freccia è quella che si ottiene dalla derivata. Con il segno positivo se si trova sulla punta e negativo sulla coda.

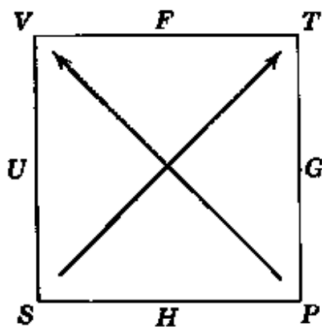


Figura 3: Quadrato termodinamico.

4.6 Principio di massima entropia e di minima energia

Supponiamo di avere un sistema descrivibile in termini di una funzione entropia $S = S(U, [X_1, X_2, \dots])$ dove U è l'energia interna e X sono tutte le altre variabili estensive. E' possibile descrivere altrettanto bene il sistema in termini di una funzione energia interna $U = U(S, [X_1, X_2, \dots])$. Mostriamo che i seguenti due principi sono equivalenti.

- A energia interna costante il valore di equilibrio delle altre variabili estensive (su cui non vi è nessun vincolo) è tale da massimizzare l'entropia, cioè $\frac{\partial S}{\partial X_i} \Big|_U = 0$ e $\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_U \leq 0$.
- A entropia costante il valore di equilibrio delle altre variabili estensive è tale da minimizzare l'energia interna del sistema, cioè: $\frac{\partial U}{\partial X_i} \Big|_S = 0$ e $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_S \geq 0$.

Dimostreremo l'affermazione eseguendo pedissequamente i calcoli:

$$P = \frac{\partial U}{\partial X} \Big|_S = - \frac{\frac{\partial S}{\partial X} \Big|_U}{\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_X} = -T \frac{\partial S}{\partial X} \Big|_U = 0$$

Abbiamo definito P la forza generalizzata associata a X . Al punto di equilibrio $\frac{\partial S}{\partial X} = 0$. Con questo sappiamo che l'equilibrio si trova in un punto stazionario di U , mostriamo ora che è un massimo:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \Big|_S = \frac{\partial P}{\partial X} \Big|_S = \frac{\partial P}{\partial U} \Big|_X \frac{\partial U}{\partial X} \Big|_S + \frac{\partial P}{\partial X} \Big|_U = \frac{\partial P}{\partial U} \Big|_X P + \frac{\partial P}{\partial X} \Big|_U = \frac{\partial P}{\partial X} \Big|_U$$

per $P = 0$, dunque abbiamo:

$$\frac{\partial P}{\partial X} \Big|_U = -\frac{\partial}{\partial X} \left[-\frac{\frac{\partial S}{\partial X} \Big|_U}{\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_X} \right] = -\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \Big|_U}{\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_X} + \frac{\partial S}{\partial X} \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial X}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^2} = -T \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \geq 0$$

Ripercorrendo la dimostrazione scambiando il ruolo di U ed S otteniamo l'implicazione opposta.

Si può anche ragionare in maniera più fisica: supponendo che il sistema non si trovi al minimo dell'energia a entropia data è possibile estrarre lavoro dal sistema abbassando la sua energia interna ma mantenendo costante l'entropia. In seguito si può fornire al sistema una equivalente quantità di calore, in modo da ripristinare l'energia interna originaria ma alzando l'entropia. Questo è contrario con l'ipotesi che il sistema in origine avesse scelto i valori delle X_i in modo da massimizzare l'entropia a fissata energia interna.

La simmetria tra l'energia interna e le altre variabili estensive è rotta in quanto sappiamo che la derivata dell'entropia rispetto all'energia interna è la temperatura assoluta che è sempre maggiore di zero, a differenza di una P generica.

4.7 Concavità dell'entropia e dell'energia interna

Nella sezione precedente abbiamo discusso il caso in cui l'energia interna dipenda da variabili totalmente *unconstrained* e abbiamo mostrato come all'equilibrio a entropia costante si opera una scelta di queste variabili che minimizza l'energia interna. Vediamo ora che vi sono dei vincoli sul segno delle derivate seconde dell'energia interna di un sistema all'equilibrio termodinamico. Consideriamo due sistemi identici isolati che possono scambiarsi volume mediante una parete diatermica che non permette il passaggio di calore. Allora abbiamo che l'energia interna totale in funzione del parametro Δ che quantifica il volume scambiato si scrive:

$$U_{tot}(2S, 2V, [\Delta]) = U(S, V - \Delta) + U(S, V + \Delta)$$

la minimizzazione rispetto al parametro Δ (che può variare) fornisce:

$$\frac{\partial U(S, V - \Delta)}{\partial V} = \frac{\partial U(S, V - \Delta)}{\partial V}$$

Se assumiamo che non vi siano bistabilità la soluzione di questa equazione è unica è pari a $\Delta = 0$, in ogni caso questa è di sicuro una soluzione e ci aspettiamo che sia il minimo assoluto dell'energia interna. Non solo un minimo relativo! Le nostre conclusioni di fatto si baseranno sull'ipotesi che Δ sia la soluzione di equilibrio. Prendendo la derivata seconda rispetto a Δ abbiamo finalmente:

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial^2 V} \geq 0$$

Otteniamo che l'energia interna di un sistema è una funzione concava del volume.

Possiamo fare un analogo ragionamento sull'entropia $S(U, V)$. Consideriamo due sistemi che hanno energia interna totale costante ma ne trasferiamo una quantità Δ da una parte all'altra, un ragionamento analogo produce:

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \leq 0$$

Ricordiamoci che l'entropia si massimizza!

Possiamo applicare in sequenza la regole per derivare la funzione inversa $x'(y) = \frac{1}{y'(x(y))}$ ottenendo la derivata seconda della funzione inversa:

$$x''(y) = -\frac{y''(x(y))x'(y)}{[y'(x(y))]^2}$$

applicato alle variabili energia e entropia troviamo:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = -\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial U}{\partial S}}{\left[\frac{\partial S}{\partial U}\right]^2} = -\frac{T \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}}{\left[\frac{\partial S}{\partial U}\right]^2}$$

da ciò si deduce:

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \geq 0$$

4.8 Concavità e convessità dei potenziali termodinamici

Abbiamo mostrato nella sezione precedente che l'energia interna è una funzione concava del volume. Ora mostreremo come questa relazione si

ripercuote sui potenziali termodinamici in particolare sull'energia libera:
Consideriamo la temperatura:

$$T = \left. \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right|_V$$

l'energia libera di Helmholtz è definita come:

$$F(T, V) = U(S(T, V), V) - TS(T, V) \quad (35)$$

Nel seguito assumeremo che l'unica variabile estensiva rilevante sia il volume.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S + \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} - T \frac{\partial S(T, V)}{\partial V}$$

poiché: $\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = T$ abbiamo la relazione:

$$\left. \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial U(S(V, T), V)}{\partial V} \right|_S$$

in effetti entrambi il membro destro e sinistro della relazione soprascritta sono meno la pressione. Derivando di nuovo abbiamo:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \right|_T &= \left. \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} + \frac{\partial^2 U(T, V)}{\partial V^2} \right|_S \\ \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U(S(T, V), V)}{\partial S} \right) = \frac{\partial T}{\partial V} = 0 \end{aligned}$$

Infatti il termine nella parentesi è proprio la temperatura espressa nelle variabili (T, V) .

Abbiamo ottenuto un'importante risultato:

$$\left. \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} \right|_S = \left. \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \right|_T \geq 0 \quad (36)$$

Vale che l'energia libera è concava nel volume a temperatura costante e fissata se il sistema è all'equilibrio. Questa proprietà implica una relazione sulla pressione (che equivale a richiedere un modulo di compressibilità positivo):

$$\left. \frac{\partial p(V, T)}{\partial V} \right|_T \leq 0 \quad (37)$$

Quest'ultima è molto intuitiva, vediamo cosa succede se non è rispettata: consideriamo un sistema in equilibrio con un ambiente alla pressione p_0 perturbiamo il volume per esempio diminuendolo la pressione del sistema allora diminuirà. Quindi la pressione esterna non sarà più controbilanciata

dall'interno e tenderà a far collassare il sistema. Lo stato descritto non può quindi essere di equilibrio per il sistema, nel senso che esso non vi permane spontaneamente.

Si può anche calcolare la derivata:

$$\left. \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} \right|_V \leq 0$$

sfruttando la concavità dell'energia interna in funzione dell'entropia. Notare come la trasformata di Legendre inverte convessità e concavità.

L'energia libera di Gibbs è caratterizzata dall'essere convessa rispetto a entrambe le variabili (p, T) .

4.9 Minimizzazione dei potenziali termodinamici

Ricordiamo che se l'energia interna a fissati (S, V) dipende da altre variabili estensive allora queste devono essere tali da minimizzarla. Cosa succede a questo principio se prendiamo varie trasformate di Legendre dell'energia interna? In effetti se abbiamo una variabile X_i per cui valgono $\frac{\partial U}{\partial X_i} = 0$ e $\frac{\partial^2 U}{\partial X_i^2} \geq 0$ e prendiamo la trasformata di Legendre rispetto a S (l'importante è che non sia X_i) otteniamo le equazioni:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F(T, V, X_i)}{\partial X_i} \right|_{T, V} &= \left. \frac{\partial U(S(V, T, [X_i]), V, [X_i])}{\partial X_i} \right|_{S, V} = 0 \\ \left. \frac{\partial^2 F(T, V, X_i)}{\partial^2 X_i} \right|_{T, V} &= \left. \frac{\partial^2 U(S(V, T, [X_i]), V, [X_i])}{\partial^2 X_i} \right|_{S, V} \geq 0 \end{aligned}$$

infatti la derivazione sopra aveva come unica ipotesi che non si prendesse la trasformata di Legendre rispetto alla variabile V .

Dunque la condizione di equilibrio minimizzerà l'energia libera di Helmholtz rispetto a tutti quei parametri che possono variare. Prendere la trasformata di Legendre anche rispetto alla variabile V ora non cambia nulla. Prendendo la trasformata di Legendre rispetto al volume si può mostrare come all'equilibrio $G(p, T, [X_i])$ debba essere minimo.

4.10 Proprietà dei potenziali termodinamici

E' possibile dimostrare che il principio di massimizzazione dell'entropia a energia costante si può formulare anche sfruttando gli altri potenziali termodinamici. In particolare a seconda della situazione abbiamo le seguenti possibilità per trovare lo stato di equilibrio, dipendentemente da quali sono i vincoli sul sistema:

- Massimizzare l'entropia $S = S(U, X_i)$ a energia interna totale costante.
- Minimizzare l'energia interna $U = U(S, X_i)$ a entropia totale costante.
- Minimizzare l'energia libera di Helmholtz $F = F(T, V, X_i)$ a volume e temperatura costanti.
- Minimizzare l'energia libera di Gibbs $G = G(T, p, X_i)$ a pressione e temperatura costanti.

4.11 Concavità dell'energia libera di Helmholtz

Assumendo di aver già dimostrato che l'energia libera di Helmholtz raggiunge un minimo rispetto alle variabili non vincolate possiamo ripetere l'esperimento ideale di considerare due sistemi identici che si scambiano tra di loro una quantità di volume Δ , con questo deriviamo direttamente la relazione sulla concavità dell'energia libera rispetto al volume.

4.12 Legge degli stati corrispondenti

Vogliamo scrivere l'equazione di Van der Waals in funzione delle grandezze adimensionali $\bar{p} = \frac{p}{p_c}$, $\bar{V} = \frac{V}{V_c}$, $\bar{T} = \frac{T}{T_c}$. Sostituendo nell'equazione di Van der Waals in generale rimane la dipendenza dai parametri termodinamici $\tilde{p}$, $\tilde{V}$, $\tilde{T}$. Tuttavia se si sceglie $\tilde{p} = p_c$, $\tilde{V} = V_c$, $\tilde{T} = T_c$ questi si cancellano tra di loro nell'equazione, producendo la legge degli stati corrispondenti:

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right) \left(\bar{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\bar{T} \quad (38)$$

La legge ricavata è universale nel senso che non dipende dai dettagli del gas ed ha il vantaggio di avere il punto critico a $\bar{T} = \bar{p} = \bar{V} = 1$. Introdurre le quantità critiche non è l'unico modo per ottenere una legge universale. Infatti sarebbe possibile lavorare direttamente con i coefficienti a e b riscrivendo l'equazione di VdW dividendo entrambi i membri per b :

$$\left(\frac{p}{b} + \frac{a}{bV^2}\right) \left(\frac{V}{b} - 1\right) = \frac{RT}{b}$$

moltiplicando per $\frac{a}{b^2}$:

$$\left(\frac{pb^2}{a} + \frac{b^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{b} - 1\right) = \frac{RTb^2}{a}$$

Questo porta all'identificazione di nuove quantità: $\tilde{p} = \frac{a}{b^2}$, $\tilde{V} = b$, $\tilde{T} = \frac{a}{Rb^2}$. Tuttavia lo stato termodinamico di punto critico gode di una maggiore importanza nella fisica e si sceglie di normalizzare le variabili sulla base di esso per convenienza.

4.13 Entropia del gas di Van der Waals

Per completare la descrizione termodinamica del gas di Van der Waals dobbiamo fornire l'energia interna:

$$U = -\frac{an^2}{V} + \frac{3}{2}nRT \quad (39)$$

di questa espressione la parte che non si poteva derivare dall'equazione di stato è la seconda che è legata alla natura delle particelle che costituiscono il gas. In questa espressione n è il numero di moli e coerentemente con quanto fatto finora consideriamo $n = 1$.

Si noti che nel limite di volume infinito l'energia interna tende a quella di un gas perfetto dotato di soli gradi di traslazione.

Il lettore è invitato a calcolare i calori specifici del gas di Van der Waals. Noi ne calcoleremo l'entropia, che sarà usata in seguito. Il primo principio fornisce:

$$\frac{a}{V^2}dV + \frac{3}{2}RdT = TdS - \frac{RT}{V-b}dV + \frac{a}{V^2}dV$$

vediamo che si semplifica un termine:

$$dS = \frac{R}{V-b}dV + \frac{3}{2}R\frac{dT}{T}$$

La variazione di entropia tra il punto (V_1, T_1) e (V_2, T_2) è:

$$\Delta S = \frac{3}{2}R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right)$$

4.14 La transizione di fase liquido-gas

L'equazione di Van der Waals non descrive la transizione di fase liquido-gas e deve essere modificata per renderne conto. Argomenti di concavità dell'energia libera permettono di determinare la posizione sul diagramma $p - V$ di un fluido reale in cui avviene la transizione di fase liquido-gas. La liquefazione inizia al volume V_G , quando il sistema è ancora tutto in fase gassosa e finisce a V_L quando il sistema è completamente liquefatto. In questo

intervallo di volumi la pressione rimane costante. Poiché una diminuzione di volume del recipiente porta le molecole a entrare in fase liquida invece che opporsi alla diminuzione di volume. Questo valore della pressione è chiamato pressione di vapore saturo. Se siete interessati a capire come calcolare queste quantità vi invito a leggere i complementi. Il punto critico trovato precedentemente rappresenta le massime condizioni di temperatura e pressione (V_c è determinato da esse attraverso l'equazione di stato) in cui in un sistema possono esistere come fasi distinte quella gassosa e quella liquida.

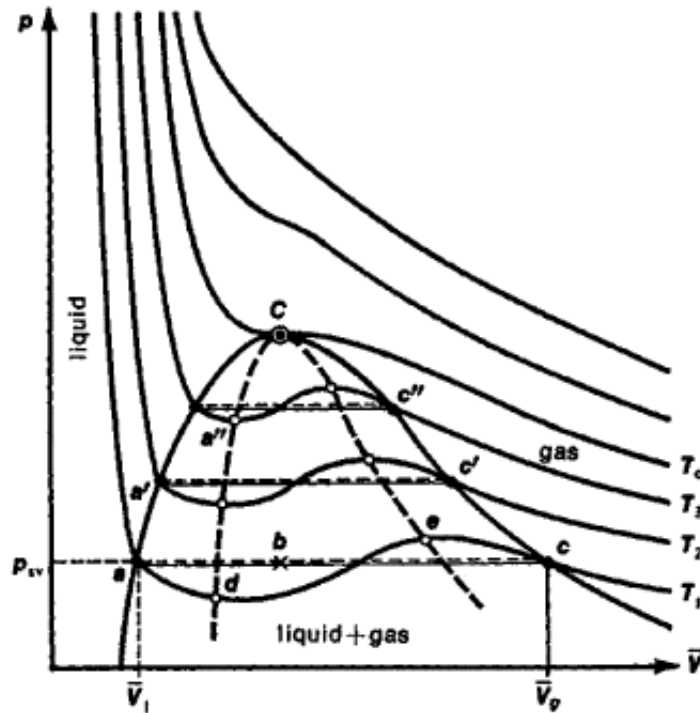


Figura 4: Isoterme di Van der Waals e punto critico.

Può anche avvenire un fenomeno più particolare: comprimendo molto lentamente il gas è possibile fargli seguire la curva di Van der Waals senza che incominci la transizione di fase. Questo è possibile finché è verificata la disuguaglianza

$$\left. \frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right|_T \leq 0 \quad (40)$$

Essa sostanzialmente afferma che un sistema reagisce a una diminuzione di volume con un aumento di pressione. Questa è una condizione necessaria per la stabilità termodinamica. Infatti se fosse vero il contrario e un sistema reagisse ad una compressione con una diminuzione della pressione esso non

tenderebbe a contrastare la forza esterna che ha causato la diminuzione di volume ma tenderebbe invece ad assecondarla rendendo impossibile l'equilibrio e comprimendosi a volumi sempre più piccoli.

5 Proprietà dei gas e dei liquidi

5.1 Stato gassoso

Continuiamo ad esplorare le proprietà dei gas reali: supponendo di conoscere la pressione di vapore saturo dell'acqua a 100°C si vuole calcolare il corrispondente valore del volume del gas nell'approssimazione in cui si trascura il volume escluso b . L'equazione di stato diventa:

$$p(V) = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

Essa come equazione di secondo grado ha due soluzioni:

$$V_{1,2} = \frac{RT}{2p_0} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4ap_0}{R^2T^2}} \right) \quad (41)$$

Vogliamo capire quale delle due soluzioni costituisce il volume del gas cercato. Sarà ovviamente quella più grande. A tal fine *plottiamo* la pressione approssimata insieme alla pressione esatta (figura 5).

Si vede che la soluzione maggiore è quella che corrisponde al volume del gas. Nelle approssimazioni richieste dal problema IPhO ($\frac{ap_0}{R^2T^2} \sim 10^{-3}$), approssimando con Taylor la radice, otteniamo:

$$V_G = \frac{RT}{p_0} - \frac{a}{RT} \quad (42)$$

Se lo calcoliamo nelle condizioni sopra dette otteniamo circa: $V_G = 0.031 \text{ m}^3$.

Nel caso di gas perfetto $V_{G0} = \frac{RT}{p_0}$, calcoliamo la differenza relativa dei volumi che risulta essere:

$$\frac{\Delta V_G}{V_G} = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{4ap_0}{R^2T^2}} \right) \sim \frac{4ap_0}{R^2T^2} = 0.58\% \quad (43)$$

Abbiamo motivato la condizione di stabilità $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \leq 0$ nelle discussioni precedenti. Un gas compresso può tuttavia essere sottoraffreddato ciò significa che è possibile comprimerlo molto lentamente oltre il volume a cui dovrebbe

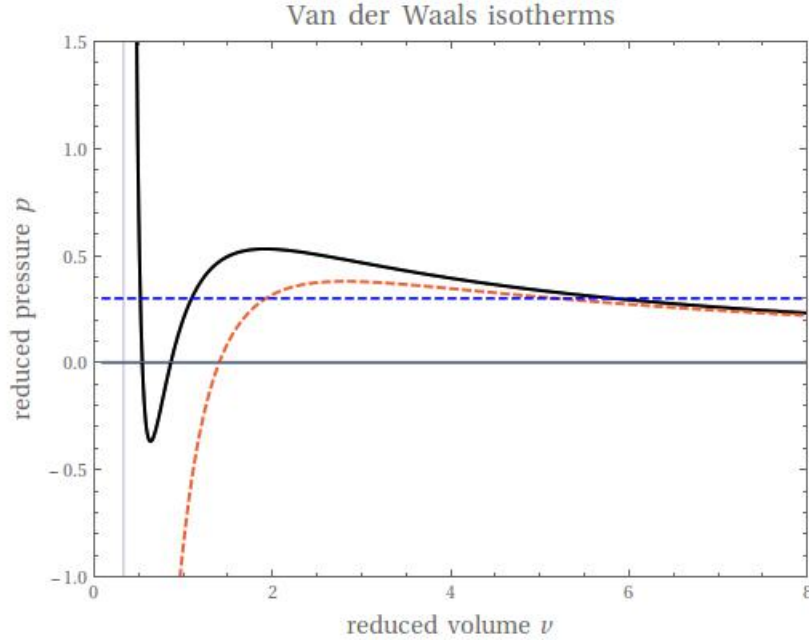


Figura 5: Con la linea spessa è disegnata la pressione vera mentre la linea tratteggiata indica la pressione approssimata.

iniziare la condensazione mantenendolo in una sola fase omogenea metastabile. Il gas può seguire (circa) la curva di Van der Waal finché non si perde la condizione di stabilità $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \leq 0$. In questo punto avviene una brusca transizione detta decomposizione spinodale: il sistema si separa in fase gassosa e fase liquida. Un po' di terminologia: la curva che interpola i punti V_G e V_L sul grafico $p - V$ è detta curva binodale. Mentre il luogo di punti in cui $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = 0$ detta curva spinodale. Essa è sempre contenuta nella regione interna alla curva binodale.

Troveremo ora di quanto è possibile comprimere il gas mantenendolo in un condizione metastabile rispetto al volume del gas V_G calcolato precedentemente. La compressione è possibile fino al raggiungimento della curva spinodale, ciò avviene a V_{min} dato dall'equazione:

$$-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (44)$$

Che ha come soluzione $V_{min} = \frac{2a}{RT}$, sempre nell'approssimazione in cui $V_{min} \gg b$. Il rapporto tra il volume minimo della fase metastabile e il volume del gas

all'inizio della compressione è:

$$\frac{V_{min}}{V_G} = \frac{R^2 T^2}{2ap_0} \sim 86$$

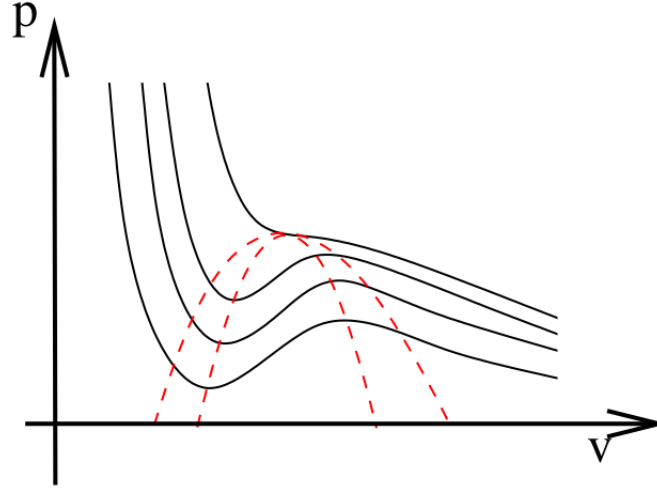


Figura 6: Isotherme di Van der Waals con evidenziate le curve binodali e spinodali.

5.2 Stato liquido

Si determinerà ora il volume del liquido alla pressione di vapore saturo p_0 con l'approssimazione $p \ll \frac{a}{V^2}$, essa è ben verificata, infatti assumendo che il volume del liquido sia circa b_W (il volume escluso è anche quello che occupano le molecole in fase liquida) abbiamo $\frac{a}{b_W^2} \sim 10 \times 10^{10} \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ atm}$ contro la pressione di vapore saturo di $p_0 = 1 \text{ atm}$ con cui stiamo operando. L'equazione da risolvere è:

$$\frac{a}{V^2}(V_L - b) = RT$$

che conduce a

$$V_L = \frac{a}{2RT} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4bRT}{a}} \right) \quad (45)$$

La soluzione più piccola corrisponde a V_L , dunque:

$$V_L = \frac{a}{2RT} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4bRT}{a}} \right) \sim b \left(1 + \frac{RTb}{a} \right) \sim 31 \text{ cm}^3 \quad (46)$$

Nel calcolo numerico sopra abbiamo trascurato la parte dipendente dalla temperatura. Data la massa molare dell'acqua ($\mu \sim 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) si ricava la sua densità $\rho_{liq} = \frac{\mu}{V_L} \sim \frac{\mu}{b} = \frac{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{31 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}} \sim 0.58 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ e il suo coefficiente di espansione termica: $\alpha = \frac{1}{V_L} \frac{dV_L}{dT} = \frac{bR}{a+bRT} \sim \frac{bR}{a} = 4.6 \times 10^{-1} \text{ K}^{-1}$

5.3 Calore latente di vaporizzazione

Ricordiamo la formula per la variazione di entropia tra il punto (V_1, T_1) e (V_2, T_2) per il gas di Van der Waals:

$$\Delta S = \frac{3}{2}R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right)$$

I due punti che ci interessano sono (T, V_G) e (T, V_L) , dove T è la temperatura di vaporizzazione.

$$S(V_G, T) - S(V_L, T) = R \ln \left(\frac{V_G - b}{V_L - b} \right)$$

possiamo affermare che il calore latente di vaporizzazione molare è dato da:

$$L(T) = T [S(V_G, T) - S(V_L, T)] = RT \ln \left(\frac{V_G - b}{V_L - b} \right)$$

sostituendo le espressioni prima trovate e trascurando b rispetto al volume del gas otteniamo:

$$L(T) = RT \ln \left(\frac{V_G - b}{V_L - b} \right) = RT \ln \left(\frac{V_G a}{RT b^2} \right) = 5.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Il valore misurato a pressione atmosferica è circa 10 kJ mol^{-1} . Nella sezione successiva vedremo che la tensione di vapore saturo dipende dalla curvatura della superficie del liquido a causa della presenza della tensione superficiale, per farlo dobbiamo discutere cos'è la tensione superficiale.

5.4 Altre proprietà termodinamiche del gas di Van der Waals

Dimostriamo che il calore specifico del gas di Van der Waals $C_V = \left. \frac{\partial U(T, V)}{\partial T} \right|_V$ non dipende dal volume e calcoliamone l'energia libera.

$$dU = TdS - pdV = \left(T \frac{\partial S}{\partial V} - p \right) dV + T \frac{\partial S}{\partial T} dT$$

Sapendo che $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$ abbiamo:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p = T \left(\frac{R}{V-b} \right) - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

segue

$$\frac{\partial U}{\partial V \partial T} = 0 \rightarrow \frac{\partial C_V}{\partial V} = 0$$

Se il nostro gas è composto da atomi (un solo grado di libertà) abbiamo $\lim_{V \rightarrow +\infty} C_V(T, V) = \frac{3}{2}R$, poiché il calore specifico è indipendente dal volume deve essere $C_V = \frac{3}{2}R$. Consistentemente con quanto assunto in precedenza (lavoriamo con una sola mole di gas) questo è il calore specifico molare.

Calcolo l'energia libera del gas di Van der Waals:

$$F(V, T) = - \int p(V) dV + c(T) = -RT \ln(V-b) - \frac{a}{V} + c(T) \quad (47)$$

La funzione $c(T)$ contiene la dipendenza residua dalla temperatura. Dalla conoscenza del calore specifico possiamo ricavare $c(T)$, vediamolo:

Da $C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -T c''(T)$, sappiamo che $\frac{3}{2}R = -T c''(T)$, ottengo $c''(T) = -\frac{3}{2} \frac{1}{T}$, dunque abbiamo:

$$c(T) = -\frac{3}{2}RT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right] + A$$

Nel seguito considereremo la forma dell'energia libera a fissato T dunque l'espressione della funzione $c(T)$ non sarà utilizzato. In effetti vediamo che questa espressione è problematica nel limite $T \rightarrow 0$, quando si calcola l'entropia.

5.5 Argomento di Maxwell per la transizione di fase

Il punto critico trovato precedentemente rappresenta le massime condizioni di temperatura e pressione (V_c è determinato da esse attraverso l'equazione di stato) in cui in un sistema possono esistere come **fasi distinte** quella gassosa e quella liquida.

Esso diventa più chiaro nel diagramma $p - T$ del fluido. Si vede come la linea di coesistenza delle fasi termini al punto critico. La transizione di fase gas-liquido cessa di esistere oltre il punto critico così come cessa la distinzione

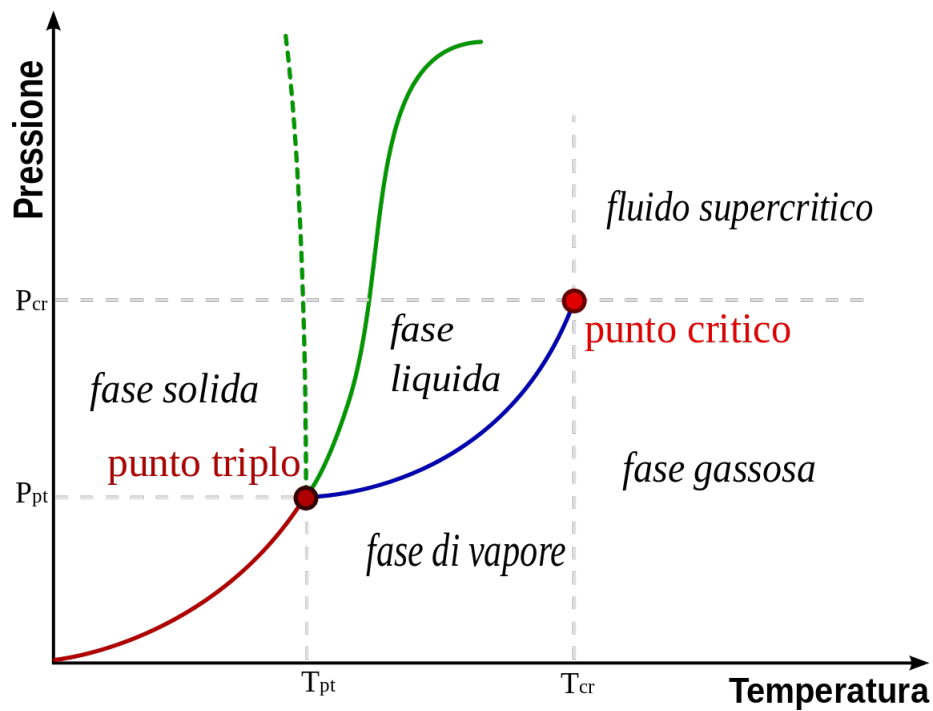


Figura 7: Diagramma $p - T$ che mostra le linee di coesistenza delle fasi.

tra liquido e gas. Si può collegare uno stato del sistema in cui si trova in fase liquida con uno in cui si trova in fase gassosa aggirando il punto critico. Si nota anche la presenza del punto triplo in cui coesistono le tre fasi dell'acqua.

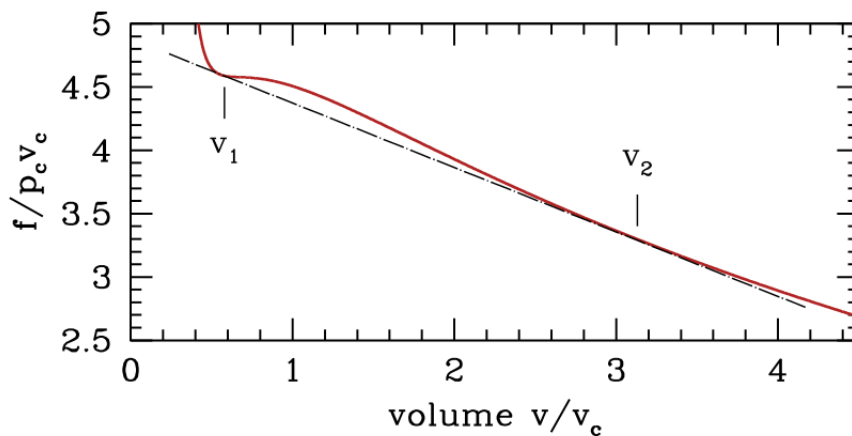


Figura 8: Grafico dell'energia libera in funzione del volume ridotto.

Dal grafico dell'energia libera in figura 8 ci accorgiamo che essa non è una

funzione concava. In particolare vi sono due punti in cui la retta tangente al grafico è la stessa. Dal punto di vista geometrico l'unico modo per sanare la non concavità del sistema mantenendo invariate le regioni a piccolo e grande volume che sappiamo descrivere in maniera corretta il gas e il liquido è sostituire al grafico tra V_G e V_L la retta passante per i volumi V_G e V_L .

Questo corrisponde a dire il sistema tra i volumi v_G e v_L si trova all'energia libera data da:

$$F(x) = xF(V_L) + (1 - x)F(V_G)$$

il parametro x corrisponde alla concentrazione di una delle due fasi.

In sostanza stiamo dicendo che il sistema tra V_G e V_L non si trova nella fase omogenea ma si separa in due fasi con concentrazione variabile a seconda del volume. Stiamo cioè descrivendo la transizione di fase gas-liquido. Dall'espressione $p = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \Big|_T$ sappiamo che la pressione in funzione del volume tra i due V_G e V_L deve essere costante ed chiamata pressione di **vapore saturo**.

L'energia libera che si ottiene dopo aver eseguito questa costruzione è quella di un sistema che in ogni punto di (V, T) si trova all'equilibrio termodinamico. In particolare come già detto è l'energia libera di coesistenza delle due fasi all'equilibrio.

Cerchiamo di calcolare quantitativamente i due volumi V_G e V_L e la pressione associata. Abbiamo il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} \frac{\partial F(V_G)}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial F(V_L)}{\partial V} \Big|_T \\ F(T, V_G) - F(T, V_L) = (V_G - V_L) \frac{\partial F(V_L)}{\partial V} \Big|_T \end{cases} \quad (48)$$

La seconda equazione ha una semplice interpretazione geometrica:

$$\int_{V_L}^{V_G} p(V) dV = (V_G - V_L) p_0(T)$$

Dunque la pressione di vapore saturo (a cui si ha equilibrio tra la fase liquida e gassosa) è il valore medio della pressione tra i due volumi V_G e V_L ne consegue che:

$$\int_{V_L}^{V_G} [p(V) - p_0] dV = \int_{V_L}^{V_0} [p(V) - p_0] dV + \int_{V_0}^{V_L} [p(V) - p_0] dV = 0$$

il che significa che le aree dei due lobi compresi tra la curva di Van der Waals e la retta $p = p_0(T)$ sono uguali. A volte ci si riferisce a questo risultato come a legge delle aree di Maxwell.

In generale è difficile risolvere le equazioni per i volumi V_L e V_G , nella lezione ricaviamo alcune espressioni approssimate ad una certa temperatura ma bariamo perché assumiamo di conoscere già la pressione $p_0(T)$.

5.6 L'equazione di Clausius-Clapeyron

In questa sezione deriviamo alcuni risultati sull'andamento della pressione di vapore saturo in funzione della temperatura.

Consideriamo l'energia libera di Gibbs $G(p, T)$ essa deve essere minima per un sistema mantenuto a pressione e temperatura costanti. Definiamo la quantità intensiva $g(p, T) = \frac{G(p, T)}{N}$. Possiamo definirlo sia per un sistema in fase liquida che per un sistema in fase gassosa ed è l'energia libera di Gibbs per particella. Studiamo un sistema in cui si ha coesistenza di due fasi: l'energia libera di Gibbs per particella deve essere uguale per le due fasi. Se infatti fosse diversa il processo di trasferire a temperatura e pressione costante un certo numero di molecole da una fase ad un'altra abbasserebbe l'energia libera. Questo non può succedere perché per ipotesi il sistema si trovava all'equilibrio (in un minimo dell'energia di Gibbs) e qualunque trasformazione a (p, T) costante (reversibile o irreversibile) può solo avere l'effetto di aumentare G . Le variabili estensive non vincolate $[X_i]$ delle lezioni precedenti sono da identificarsi con la quantità di materia in fase liquida e gassosa. Dunque abbiamo:

$$g_G(p, T) = g_L(p, T) \quad (49)$$

che implica anche (differenziando):

$$-s_L dT + v_L dp = -s_G dT + v_G dp$$

s e v sono rispettivamente l'entropia e il volume specifico delle due fasi. Riordinando i termini otteniamo l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L} \equiv \frac{l}{T \Delta v} \quad (50)$$

Dove abbiamo definito il calore latente molare $l = T(s_G - s_L)$ e la differenza tra i volumi molari delle due fasi: $\Delta v = v_G - v_L$.

Calcoliamo ora la pressione di valore saturo in funzione della temperatura approssimando la fase gassosa come ideale e trascurando il volume della massa liquida. Ricordiamo che il generale sia l che ΔV dipendono in maniera non triviale dalla temperatura. Nell'ipotesi in cui l sia una costante e $\Delta v = v_G - v_L \sim v_G \sim \frac{RT}{p}$ Approssimo cioè il sistema in fase gassosa come un gas perfetto e trascuro il volume del liquido.

Risolvendo l'equazione differenziale si ottiene l'espressione:

$$p(T) = p_0 e^{-\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (51)$$

Dove p_0 è la pressione di vapore saturo alla temperatura T_0 .

6 Problemi

Problema 6.1 (APhO 2010). In questo problema si affronterà la fisica di due sistemi di tipo bolla in liquido.

Un elettrone libero nell'elio liquido può repellere gli atomi di elio e formare una bolla elettronica. La bolla contiene solamente l'elettrone che la genera. Studieremo le dimensioni e la stabilità di questa bolla.

Indichiamo con Δf l'incertezza di una quantità f . Le componenti della posizione $\mathbf{q} = (x, y, z)$ e quelle dell'impulso $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ devono obbedire alla relazione di indeterminazione di Heisenberg $\Delta q_\alpha \Delta p_\alpha \geq \frac{\hbar}{2}$, dove $\hbar$ è la costante di Planck ridotta e $\alpha = x, y, z$.

Assumeremo che la bolla sia isotropa e di forma sferica. Il liquido è mantenuto ad una temperatura costante vicina a 0 K con tensione superficiale $\sigma = 3.75 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1}$. Si può trascurare la risposta elettrostatica dell'elio al campo dell'elettrone. Si consideri una bolla elettronica nell'elio liquido con un raggio di equilibrio R . L'elettrone di massa m si muove liberamente all'interno della bolla con energia cinetica E_k e esercita una pressione P_e sulla parete interna dell'interfaccia bolla-liquido. La pressione esercitata sull'interfaccia esterna della bolla dall'elio è P_{He} .

1. Trova una relazione tra P_{He} , P_e e σ . Trova una relazione tra E_k e P_e . Potete assumere che sia $p \propto \frac{1}{\lambda}$.
2. Si indichi con E_0 il più piccolo valore possibile di E_k consistente con il principio di indeterminazione di Heisenberg quando l'elettrone è all'interno della bolla di raggio R . Si stimi E_0 come funzione di R . Nel seguito si assuma $E_0 = \frac{9\hbar^2}{8mR^2}$.
3. Sia R_e il raggio di equilibrio della bolla quando $E_k = E_0$ e $P_{He} = 0$. Ottenere un'espressione per R_e e calcolare il suo valore.
4. Trovate la condizione che R e P_{He} devono soddisfare se l'equilibrio al raggio R deve essere stabile a P_{He} costante. Notare che P_{He} può essere negativa. Questo non deve stupirci infatti una pressione negativa significa solamente che il sistema rilascia energia nell'ambiente quando il

suo volume diminuisce, si pensi a un solido elastico tirato oltre al punto di equilibrio. Una pressione negativa può essere indotta nel liquido per mezzo di onde acustiche generate da un trasduttore piezoelettrico.

5. Esiste una pressione di soglia P_{th} tale che l'equilibrio non è più possibile per la bolla elettronica quando $P_{He} < P_{th}$. Trovare un'espressione per P_{th} .

In questa parte di problema consideriamo un liquido normale, come l'acqua. Quando una bolla di gas è sottoposta a una pressione oscillante può avere una risposta anomala. Per esempio dopo una grande espansione può collassare rapidamente fino ad un piccolo raggio e vicino alla fine del collasso emettere un istantaneo lampo di luce. In questo fenomeno chiamato sonoluminescenza a bolla singola la bolla di gas effettua una trasformazione ciclica che si compone tipicamente di tre parti: espansione, collasso e rimbalzi multipli. Nel seguente problema ci concentreremo principalmente sulla fase di collasso.

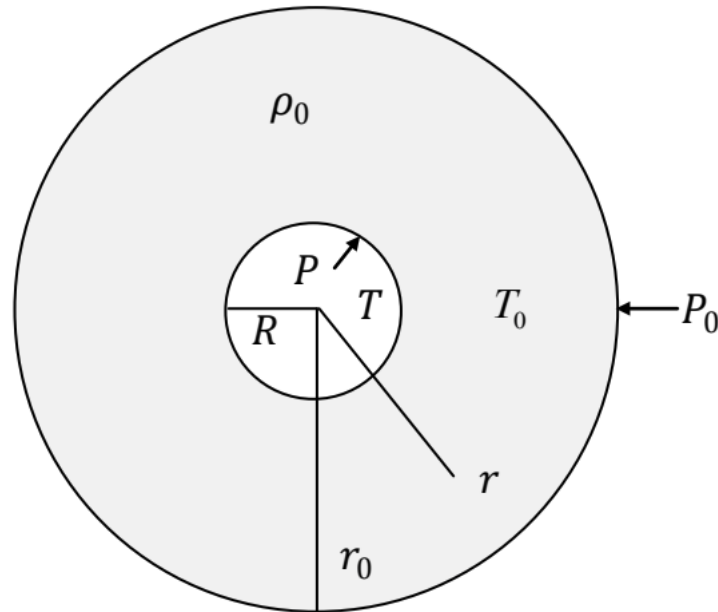


Figura 9: Schema delle variabili principali della bolla (in bianco) e del liquido esterno (in grigio).

Assumiamo in ogni istante che la bolla sia sferica e che il suo centro rimanga stazionario rispetto al liquido. Vedi figura 9. La pressione, temperatura e densità sono sempre uniformi al variare delle sue dimensioni. Il liquido contenente la bolla è assunto essere isotropo, non-viscoso, incompressibile e molto più esteso della bolla. Tutti gli effetti dovuti alla gravità e alla tensione

superficiale sono trascurati così che la pressione all'interno e all'esterno della superficie di separazione siano **sempre uguali**.

Se il raggio della bolla cambia nel tempo come $R = R(t)$ l'interfaccia bolla-liquido si muoverà con velocità radiale $\dot{R} = \frac{dR}{dt}$. Segue dall'equazione di continuità dei fluidi incomprimibili che la velocità radiale del liquido $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$ è legata alla variazione di volume della bolla dall'equazione:

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 \dot{R} = 4\pi r^2 \dot{r}$$

Questo implica che l'energia cinetica totale del liquido con densità di massa ρ_0 è:

$$E_k = \frac{1}{2} \int_R^{r_0} \rho_0 (4\pi r^2 dr) \dot{r}^2 = 2\pi \rho_0 R^4 \dot{R}^2 \int_R^{r_0} \frac{1}{r^2} dr = 2\pi \rho_0 R^4 \dot{R}^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_0} \right)$$

dove r_0 è il raggio della superficie esterna del liquido.

6. Assumi che la pressione dell'ambiente sia P_0 agente sulla superficie esterna $r = r_0$ del liquido e che sia costante. Sia $P = P(R)$ la pressione del gas quando il raggio della bolla è R . Trova la quantità di lavoro fatta sul liquido dal gas quando il raggio della bolla varia da R a $R + dR$. Esprimi dW in funzione di P_0 e P .
7. Il lavoro dW deve essere uguale alla variazione di energia cinetica del liquido. Nel limite $r_0 \rightarrow \infty$ troviamo l'equazione di Bernulli nella forma:

$$\frac{1}{2} \rho_0 d \left(R^m \dot{R}^2 \right) = (P - P_0) R^n dR$$

Trovare gli esponenti m e n nell'equazione sopra. Utilizza argomenti dimensionali se necessario.

Da qui in poi consideriamo la fase di collasso della bolla. La densità di massa del liquido è $\rho_0 = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, la temperatura T_0 del liquido è 300 K e la pressione dell'ambiente $P_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$. Assumiamo che ρ_0 , T_0 e P_0 rimangano costanti mentre la bolla si comprime adiabaticamente senza che vi siano scambi di massa attraverso l'interfaccia liquido bolla. La bolla contiene un gas perfetto. Il rapporto tra il calore specifico a pressione costante e quello a volume costante per il gas è $\gamma = \frac{5}{3}$. Alla temperatura T_0 e alla pressione P_0 il raggio di equilibrio della bolla è $R_0 = 5.00 \mu\text{m}$. La fase di collasso della bolla comincia al tempo $t = 0$ con $R(0) = R_i = 7R_0$, $\dot{R}(0) = 0$ e alla temperatura (del gas) $T_i = T_0$. Notate che a causa dell'espansione della bolla R_i è molto più largo di R_0 (7 volte nel nostro caso). Questa condizione è necessaria perché avvenga la sonoluminescenza.

8. Esprimere la pressione $P = P(R)$ e la temperatura $T = T(R)$ del gas perfetto nella bolla in funzione di R durante la fase di collasso assumendo che valga in ogni istante una condizione di quasi-equilibrio.
9. Siano $\beta = \frac{R}{R_i}$ e $\dot{\beta} = \frac{d\beta}{dt}$. L'equazione di Bernulli ricavata precedente implica una legge di conservazione nella forma:

$$\frac{1}{2}\rho_0\dot{\beta}^2 + U(\beta) = 0$$

Sia $P_i = P(R_i)$ la pressione del gas nella bolla quando $R = R_i$. Se introduciamo il rapporto $Q = \frac{P_i}{(\gamma-1)P_0}$ la funzione $U(\beta)$ può essere espressa nella forma:

$$U(\beta) = \mu\beta^{-5} [Q(1 - \beta^2) - \beta^2(1 - \beta^3)]$$

Trovare il coefficiente μ in termini di R_i e P_0 .

10. Sia R_m il minimo raggio della bolla durante la fase di collasso, definiamo $\beta_m = \frac{R_m}{R_i}$. Per $Q \ll 1$ abbiamo $\beta_m \sim C_m\sqrt{Q}$. Trovare la costante C_m . Valutare R_m per $R_i = 7R_0$. Valutare la temperatura T_m del gas a $\beta = \beta_m$.
11. Assumiamo $R_i = 7R_0$. Sia β_u il valore di β al quale la velocità adimensionale $u = |\dot{\beta}|$ raggiunge il massimo valore. La temperatura del gas sale velocemente per valori di β vicini a β_u . Trova un'espressione per β_u e stimalo numericamente. Sia $\bar{u}$ il valore di u a $\beta = \bar{\beta} = \frac{\beta_m + \beta_u}{2}$. Stimare $\bar{u}$. Trovare un'espressione (e stimare numericamente) la durata Δt_m di tempo necessario perché β diminuisca dal valore β_u al valore minimo β_m .

Si consideri la superficie della bolla come un corpo nero di emissività a , così che si possa introdurre la costante di Stefan-Boltzmann efficace $\sigma_{eff} = a\sigma_{SB}$. Se la fase di collasso è approssimativamente adiabatica l'emissività deve essere piccola così che la potenza irradiata dalla bolla a $\beta = \bar{\beta}$ sia una piccola frazione della potenza $\dot{E}$ fornita alla bolla dal liquido.

12. Trovare la potenza $\dot{E}$ fornita dal liquido alla bolla in funzione di β . Fornire un'espressione e una stima numerica di un possibile limite superiore per a .

Problema 6.2 (Relazione di Gibbs-Duhem). Matematicamente l'estensività è associata all'omogeneità di ordine 1. Immaginiamo di avere una variabile estensiva U funzione di alcune variabili estensive X_i e intensive Y_j , allora possiamo esprimere l'estensività di U in questo modo:

$$U(\lambda X_i, Y_j) = \lambda U(X_i, Y_j) \quad (52)$$

L'intensività è associata invece all'omogeneità di ordine 0.

Data una variabile estensiva U , funzione di alcune altre variabili termodinamiche estensive X_i dimostrate che:

$$U(X_i) = \sum_i \frac{\partial U}{\partial X_i} X_i$$

Suggerimento: provate a derivare la definizione di omogeneità rispetto al parametro λ e applicare la formula della derivata composta:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f(u_1, u_2, \dots, u_n) = \sum_i \frac{\partial f}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial \lambda}$$

Problema 6.3. Costruiamo un termometro sfruttando la dilatazione lineare dei solidi. Essa è approssimativamente una dilatazione lineare $\Delta L = \alpha \Delta T$, dove α dipende dal materiale. Immaginiamo di saldare due lamine di materiale diverso che si trovano alla stessa lunghezza a una certa temperatura T_0 e di usare questo oggetto come lancetta di una scala graduata. Qual'è la relazione tra lo spostamento dell'estremo della lancetta e la variazione di temperatura?

Problema 6.4. Abbiamo un elastico la cui energia interna si può scrivere come:

$$U = k\bar{l}T$$

e la cui tensione è:

$$F = \gamma T (l - \bar{l})$$

dove k , $\bar{l}$ e γ sono costanti positive, T è la temperatura e F la tensione. Calcolate la forma di una adiabatica (nelle variabili T e l) e discutete l'andamento della temperatura con la lunghezza.

Problema 6.5. La radiazione elettromagnetica può essere descritta dal punto di vista termodinamico come un gas con energia interna

$$U = bVT^4$$

e pressione:

$$p = \frac{1}{3}bT^4$$

dove b è una costante. Rappresentare un ciclo di Carnot per questo sistema nel piano $P - V$ e calcolarne il rendimento in termini delle temperature calda e fredda.

Problema 6.6. Ricavate una relazione analoga a quella di Mayer per il gas di Van der Waals.

Problema 6.7. Abbiamo due uguali quantità di uno stesso gas perfetto a destra e a sinistra di un recipiente isolante a volume fissato. I due gas sono separati da una parete mobile. Dimostrate usando il principio di massima entropia che la configurazione di equilibrio è quella per cui i due gas occupano lo stesso volume.

Problema 6.8. Sono dati due corpi aventi la stessa capacità termica $C = \alpha T$ e isolati termicamente dall'ambiente. Essi non possono scambiarsi lavoro ma possono scambiare calore. Calcolate la temperatura di equilibrio in funzione delle temperature iniziali dei due corpi T_1 e T_2 .

7 Soluzioni

1. La prima domanda richiede di ricavare l'equazione di Young-Laplace:

$$p_{est} = p_{He} + \frac{2\sigma}{R}$$

Questa la consideriamo nota. Dalla relazione di de Broglie $p = \frac{h}{\lambda} \propto \frac{1}{R}$, dunque l'energia cinetica (non relativistica) dell'elettrone è proporzionale a R^2 cioè: $E_k \propto \frac{1}{R^2} = \frac{c}{R^2}$. Questa è l'energia interna del sistema quindi possiamo scrivere:

$$p_e = -\frac{dE_k}{dV} = \frac{E_k}{2\pi R^3}$$

2. Per simmetria $\bar{x} = \bar{y} = \bar{z} = 0$ e $\bar{p}_x = \bar{p}_y = \bar{p}_z = 0$, $(\Delta x)^2 = (\Delta y)^2 = (\Delta z)^2$. Quindi abbiamo:

$$3(\Delta x)^2 = \overline{r^2}$$

$$3(\Delta p_x)^2 = \overline{p^2}$$

Dunque otteniamo

$$\overline{r^2 p^2} = 9 (\Delta x)^2 (\Delta p_x)^2 \geq \frac{9}{4} \hbar^2$$

sostituendo nell'energia cinetica E_k vediamo che deve soddisfare la disuguaglianza:

$$E_k = \frac{\overline{p^2}}{2m} \geq \frac{1}{2m} \left(\frac{9\hbar^2}{4} \right) \frac{1}{\overline{r^2}}$$

La più piccola energia cinetica E_0 consistente con il principio di indeterminazione si ottiene ponendo $\overline{r^2} = R^2$. Questo dà:

$$E_k \geq E_0 = \frac{9\hbar^2}{8mR^2}$$

Come suggerito nel testo si assumerà che il coefficiente numerico sia quello corretto.

3. Se $E_k = E_0$ abbiamo:

$$p_e = \frac{1}{2\pi R^3} E_0 = \frac{9\hbar^2}{16m\pi R^5} = \frac{2\sigma}{R} + p_{He}$$

per $p_{He} = 0$ otteniamo il raggio di equilibrio per la bolla elettronica:

$$R_e = \left(\frac{9\hbar^2}{32\pi m\sigma} \right)^{\frac{1}{4}} = 1.31 \text{ nm}$$

Si può calcolare che la corrispondente energia cinetica minima è:

$$E_0 = 4\pi R_e^2 \sigma = 0.100 \text{ eV}$$

4. La condizione perché si abbia equilibrio stabile della bolla elettronica al raggio R è che quando R cresce di una quantità $dR > 0$ la pressione combinata dell'esterno e della membrana sia maggiore della pressione esercitata dall'elettrone:

$$\frac{2\sigma}{(R + dR)} + p_{He} > \frac{9\hbar^2}{16m\pi(R + dR)^5}$$

Espandendo l'equazione e mantenendo solamente i termini lineari in dR , usando l'espressione valida per p_{He} all'equilibrio otteniamo:

$$\frac{2\sigma}{R} < \frac{45\hbar^2}{16m\pi R^5}$$

la quale usando ancora l'espressione per p_{He} si può scrivere come:

$$p_{He} > -\frac{8\sigma}{5R}$$

5. Dalle equazioni sopra sappiamo che:

$$\frac{2\sigma}{R} + p_{He} = p_e = \frac{E_k}{2\pi R^3} \geq \frac{E_0}{2\pi R^3} = \frac{9\hbar^2}{16m\pi R^5}$$

o equivalentemente:

$$p_{He} \geq \frac{9\hbar^2}{16m\pi R^5} - \frac{2\sigma}{R}$$

Il minimo del membro destro si ottiene quando la sua derivata si annulla, il che accade per:

$$\frac{-45\hbar^2}{16m\pi R^6} + \frac{2\sigma}{R^2} = 0$$

$$R = R_{th} = \left(\frac{45\hbar^2}{32m\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{4}}$$

sostituendo questi risultato della disequazione di sopra otteniamo:

$$p_{He} \geq p_{th} = \frac{9\hbar^2}{16m\pi R_{th}^5} - \frac{2\sigma}{R_{th}} = -\frac{8\sigma}{5R_{th}}$$

6. Quando il raggio della bolla cambia di dR il volume di liquido spostato dall'interfaccia è: $dV = 4\pi R^2 dR$. Ma il volume totale del liquido incompressibile non può cambiare, pertanto la variazione di volume sulla superficie esterna deve essere pure dV . Il lavoro fatto sul liquido è pertanto:

$$\delta W = p dV - p_0 dV = (p - p_0) 4\pi R^2 dR$$

dove p_0 è la pressione sulla superficie esterna del liquido.

7. Dall'equazione data nel testo del problema abbiamo che la variazione di energia cinetica del liquido nel limite $r_0 \rightarrow +\infty$ è:

$$dE_k = d \left[2\pi\rho_0 R^4 \dot{R}^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_0} \right) \right] = 2\pi\rho_0 d \left(R^3 \dot{R}^2 \right)$$

ricordando $dE_k = dW$ abbiamo:

$$\frac{1}{2}\rho_0 d \left(R^m \dot{R}^2 \right) = (p - p_0) R^n dR$$

con $m = 3$ e $n = 2$.

8. La temperatura iniziale del gas è T_0 . Dalla legge dei gas ideali abbiamo:

$$P_i R_i^3 = p_0 R_0^3$$

Dal momento che il processo è adiabatico la dipendenza radiale della pressione del gas è:

$$p = p(R) = \left(\frac{R_i}{R} \right)^{3\gamma} p_i = \left(\frac{R_i}{R} \right)^5 p_i = \left(\frac{R_i}{R} \right)^5 p_0 \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^3$$

e la temperatura T corrispondente al raggio R è data da:

$$T = T(R) = \left(\frac{R_i}{R} \right)^{3(\gamma-1)} T_0 = \left(\frac{R_i}{R} \right)^2 T_0$$

9. Sostituendo l'espressione $p = p(R)$ ricavata precedentemente arriviamo all'equazione:

$$\frac{1}{2R^2} \frac{d}{dR} \left(R^3 \dot{R}^2 \right) = \frac{p - p_0}{\rho_0} = \frac{p_0}{\rho_0} \left[\frac{p_i}{p_0} \left(\frac{R_i}{R} \right)^{3\gamma} - 1 \right]$$

in termini di $\beta = \frac{R}{R_i}$ e $\dot{\beta} = \frac{\dot{R}}{R_i}$, l'ultima equazione può essere riscritta come:

$$\frac{1}{2\beta^2} \frac{d}{d\beta} \left(\beta^3 \dot{\beta}^2 \right) = \frac{p_0}{\rho_0 R_i^2} \left(\frac{p_i}{p_0} \beta^{-3\gamma} - 1 \right)$$

questa può essere integrata per dare:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\beta^3\dot{\beta}^2 &= \frac{p_0}{\rho_0 R_i^2} \int_1^\beta \left(\frac{p_i}{p_0} y^{2-3\gamma} - y^2 \right) dy = \frac{p_0}{\rho_0 R_i^2} \left[\left(\frac{p_i}{p_0} \right) \frac{\beta^{3-3\gamma} - 1}{3(1-\gamma)} - \frac{\beta^3 - 1}{3} \right] = \\ &= \frac{p_0}{3\rho_0\beta^2} \left[- \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \frac{1}{(\gamma-1)} (1-\beta^2) + \beta^2 (1-\beta^3) \right]\end{aligned}$$

Operando le sostituzioni suggerite l'equazione di sopra si scrive:

$$\frac{1}{2}\rho_0\dot{\beta}^2 = -U(\beta) = \frac{-p_0(1-\beta^2)}{3R_i^2\beta^5} \left[Q - \frac{\beta^2(1-\beta^3)}{(1-\beta^2)} \right]$$

dunque otteniamo:

$$\mu = \frac{p_0}{3R_i^2}$$

10. Il raggio della bolla raggiunge il minimo valore quando $\dot{R} = R_i\dot{\beta} = 0$.
Dunque dall'equazione del paragrafo precedente otteniamo:

$$Q = \frac{\beta_m^2}{1-\beta_m^2} (1-\beta_m^3) = \beta_m^2 \left(1 + \frac{\beta_m^2}{1+\beta_m} \right)$$

L'ultima uguaglianza mostra che β_m deve essere molto piccolo perché si possa avere $Q \ll 1$. Quindi $\beta_m = \sqrt{Q}$ e $C_m = 1$.

Per $R_i = 7R_0 = 35.0 \mu\text{m}$ abbiamo i valori numerici $Q = 0.00437$, $\beta_m = 0.0661$ e $R_m = 2.31 \mu\text{m}$, la corrispondente temperatura T_m è $T_m = \left(\frac{1}{\beta_m} \right)^2 T_0 = 6.86 \times 10^4 \text{ K}$

11. Dall'equazione del moto per β vediamo che il massimo valore della velocità si raggiunge per quel β_u che minimizza $U(\beta)$ dunque deriviamo:

$$U(\beta) = \frac{p_0}{3R_i^2} \left[Q \left(\frac{1}{\beta^5} - \frac{1}{\beta^3} \right) - \left(\frac{1}{\beta^3} - 1 \right) \right]$$

abbiamo:

$$\left. \frac{dU}{d\beta} \right|_{\beta=\beta_u} = -\frac{p_0}{3R_i^2\beta_u} \left[Q \left(\frac{5}{\beta_u^5} - \frac{3}{\beta_u^3} \right) - \frac{3}{\beta_u^3} \right] = 0$$

Dunque:

$$Q = \frac{3\beta_u^2}{(5 - 3\beta_u^2)}$$

dalla quale:

$$\beta_u^2 = \frac{5}{3} \left(\frac{Q}{1 + Q} \right)$$

il cui valore numerico è:

$$\beta_u^2 = \sqrt{\frac{5}{3} \left(\frac{Q}{1 + Q} \right)} = 0.0852$$

Il raggio a metà strada tra β_u e β_m è dato da:

$$\bar{\beta} = \frac{\beta_m + \beta_u}{2} = 0.0757$$

La velocità adimensionale a questo raggio è:

$$\bar{u} = -\dot{\beta}(\bar{\beta}) = \sqrt{-\frac{2}{\rho_0} U(\bar{\beta})} = \sqrt{\frac{2p_0(1 - \bar{\beta}^2)}{3\rho_0 R_i^2 \bar{\beta}^3} \left[1 - \frac{Q}{\bar{\beta}^2} + \frac{\bar{\beta}^2}{(1 + \bar{\beta})} \right]} = 5.52 \times 10^6 \text{ Hz}$$

Dunque una stima della durata del collasso Δt_m nel quale il raggio della bolla diminuisce da β_u a β_m è:

$$\Delta t_m = \frac{(\beta_u - \beta_m)}{\bar{u}} = 3.45 \times 10^{-9} \text{ s}$$

12. Supponiamo che la bolla emetta radiazione con emissività α . Sfruttando le relazioni ricavate qui possiamo trovare la potenza irradiata W_r in funzione di β :

$$W_r = a(\sigma_{SB} T^4) 4\pi R^2 = 4\pi R_i^2 a \sigma_{SB} T_0^4 \frac{1}{\beta^6}$$

dove σ_{SB} è la costante di Stefan-Boltzmann.

La potenza fornita alla bolla dal liquido che le si contrae intorno è:

$$\dot{E} = -p(\beta) \frac{dV}{dt} = -p_i \left(\frac{V_i}{V} \right)^\gamma \frac{dV}{dt} = -4\pi R_i^3 p_i \frac{\dot{\beta}}{\beta^3}$$

L'assunzione di collasso adiabatico nel testo è assunta essere ragionevole quando la potenza radiata che la bolla cede all'ambiente come calore è inferiore del 20% almeno alla potenza fornita alla bolla dal collasso a $\beta = \bar{\beta}$. Dunque abbiamo:

$$4\pi R_i^2 a \sigma_{SB} T_0^4 \frac{1}{\bar{\beta}^6} \leq 0.20 \times 4\pi R_i^3 p_i \frac{\bar{u}}{\bar{\beta}^3}$$

cioè:

$$a \leq \frac{p_i R_i}{5\sigma_{SB} T_0^4} \bar{\beta}^3 \bar{u} = \frac{p_0 R_i}{5\sigma_{SB} T_0^4} \left(\frac{R_0}{R_i} \right)^3 \bar{\beta}^3 \bar{u} = 0.0107$$

Riferimenti bibliografici

- [1] D.Rossini, *Lectures notes on thermodynamics and statistical mechanics*.
- [2] D.Tong, *Statistical Physics*.
- [3] D.Arovas, *Lecture notes on statistical mechanics*.
- [4] L.Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*.
- [5] H.Callen, *An introduction to thermodynamics and thermostatistics*.
- [6] G.Cella, *Un esercizio al giorno*.