

Modulo di Termodinamica

Edoardo Maria Centamori, Alessandro Foligno,
Paolo Alessandro Xavier Tognini

5 Febbraio 2019

Sommario

Gas perfetto e trattazione di cicli termodinamici e trasformazioni con particolare attenzione alle differenze tra quasistatico e reversibile. Entropia, applicazione ai problemi e discussione sul secondo principio della termodinamica. Accenni di meccanica statistica, distribuzione di Boltzman, distribuzioni di probabilità e accenni allo spettro di corpo nero.

1 Introduzione

La termodinamica è la branca della fisica che si occupa di studiare sistemi troppo complessi e con troppi gradi di libertà per essere trattati in maniera esatta. L'assunto di base è che, dato un certo sistema che può trovarsi in un certo numero di stati (dove uno stato è identificato dall'impulso e posizione di tutte le particelle che lo compongono), tutti gli stati possibili (che rispettano cioè il vincolo dell'energia costante) siano "equiprobabili". Quindi, per ricavare una quantità osservabile, faccio sostanzialmente una media su tutti questi stati possibili. Questo assunto, per nulla ovvio ma ragionevole, prende il nome di "ipotesi ergodica".

2 Princìpi

I Princìpi della Termodinamica sono delle affermazioni riguardo i sistemi termodinamici e le trasformazioni che essi possono subire. Sono assiomi della teoria.

Il *principio zero della Termodinamica* riguarda il concetto di equilibrio termico. Due corpi si dicono in equilibrio termico quando, se posti a contatto, restano in equilibrio (cioè non sono sottoposti a mutamenti). Il principio zero afferma:

Se si hanno tre corpi A , B e C , e si verifica che A e B sono in equilibrio termico tra di loro così come B e C , allora anche A e C sono in equilibrio termico tra di loro.

Questo implica che si può dire che due corpi in equilibrio termico hanno in comune una proprietà detta Temperatura.

Si dà il caso che la Temperatura possa essere misurata con un numero reale (ad esempio, adoperando un termometro).

Il *primo principio della Termodinamica* riguarda la conservazione dell'energia, ovvero le condizioni a cui deve sottostare un sistema che scambia calore:

La variazione di energia interna ΔU di un corpo è pari alla differenza tra il calore Q assorbito dal corpo proveniente dall'ambiente e il lavoro L compiuto dal corpo sull'ambiente $\Delta U = Q - L$

Il segno meno dipende solo dalla definizione di lavoro come lavoro compiuto dal corpo e non sul corpo. Il principio mostra che, se si considera il Calore una forma di energia, allora si ha che l'energia si conserva nelle trasformazioni termodinamiche.

Il primo principio si può scrivere anche nella sua forma differenziale, ovvero che per ogni trasformazione termodinamica infinitesima dallo stato A allo stato B vale:

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (1)$$

L'uso di notazioni diverse per i differenziali di U e delle altre quantità, merita attenzione. L'energia interna U è una funzione di stato, ovvero dipende unicamente dallo stato del sistema alla fine e all'inizio della trasformazione, come è chiaro da $U = U(B) - U(A)$. Per questo si dice che dU è un differenziale *esatto*.

Al contrario, non esiste una quantità $Q(A)$. Non esiste neanche a meno di una costante. Ci sono percorsi che vanno da A a B in cui la quantità di calore assorbita dal sistema è diversa.

Per lavoro si intende qualunque tipo di lavoro: il lavoro compiuto da un pistone che comprime un gas è $p dV$, dove dV è la variazione del volume V che è uno dei parametri che descrive il sistema, e p indica quanta energia bisogna spendere per una variazione del parametro V . In generale, un sistema termodinamico può avere altri parametri oltre al volume (ad esempio il numero di particelle N), e cambiando questi altri parametri cambia l'energia (ad esempio per una variazione dN si ha una variazione di energia μdN , dove μ è il potenziale chimico). Un altro esempio di parametro (o "spostamento generalizzato" perché è l'analogo del volume) è la superficie di una bolla (a cui è associata la tensione superficiale, che è la "forza generalizzata" perché è l'analogo della pressione). Se chiamiamo x_i gli spostamenti generalizzati e f_i

le forze generalizzate, in analogia con $dL = f dx$, abbiamo che questi termini contribuiscono a U secondo la formula:

$$dU = \delta Q - \sum_i f_i dx_i$$

Esistono alcune trasformazioni che, pur rispettando il primo principio, potremmo descrivere come “improbabili”. Ad esempio, se abbiamo un gas omogeneo in un contenitore, e ad un certo momento dividiamo il contenitore in due, non ci aspettiamo che da un lato della paratia la temperatura sia sensibilmente maggiore che dall’altra parte (ovvero che, per caso, le particelle più veloci siano andate tutte dalla stessa parte). Allo stesso modo, se mettiamo a contatto due corpi a temperatura diversa, sempre interpretando la temperatura come una misura dell’energia delle particelle, non ci aspettiamo che il corpo più caldo diventi ancora più caldo, e quello più freddo ancora più freddo, anche se ciò non è in contrasto con il primo principio. È dunque necessario un nuovo principio della termodinamica.

Il *secondo principio della Termodinamica* ha diversi enunciati equivalenti tra loro. L’enunciato di Kelvin è: “Non si può effettuare una trasformazione che abbia come unica conseguenza la trasformazione in lavoro del calore assorbito da un sistema”. L’enunciato di Clausius è: “Non si può effettuare una trasformazione che abbia come unica conseguenza il trasferimento di calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo”.

L’equivalenza tra i due enunciati può essere mostrata per assurdo, e verificando che una violazione di uno dei due enunciati permette di costruire una macchina che viola l’altro. La dimostrazione è lasciata al lettore per esercizio. Chiaramente le operazioni descritte sono possibili se l’ambiente circostante compie lavoro, ma in questo caso un’altra conseguenza della trasformazione sarebbe modificare l’ambiente circostante.

Il secondo principio è legato al problema della freccia del tempo: c’è un verso del tempo in cui, senza influenze esterne, le differenze di temperatura tendono a diminuire, e un verso in cui possono anche aumentare.

Ciò è legato inoltre all’Entropia, definita come il calore scambiato da un corpo diviso per la sua temperatura. Per una trasformazione infinitesima:

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

Un’altra formulazione del secondo principio afferma che $dS \geq 0$; anche questa è equivalente ai postulati di Kelvin e Clausius (si provi a dimostrare l’equivalenza con Clausius, ad esempio). Questa formulazione definisce una classe di trasformazioni che possono essere fatte su un sistema dette reversibili;

come suggerisce il nome, reversibile vuol dire che si può eseguire una trasformazione inversa che riporti il sistema nello stato originario senza compiere lavoro in questo ciclo. Dato che la variazione di entropia in una qualunque trasformazione deve essere maggiore di 0, e la variazione nella trasformazione opposta sarà meno la variazione di quella di partenza, se ne deduce che per una trasformazione reversibile vale:

$$dS = 0$$

Il *terzo principio della Termodinamica* non è molto rilevante per la nostra trattazione. Esso fissa il valore dell'Entropia allo zero assoluto.

3 Variabili termodinamiche

Le variabili termodinamiche sono parametri che caratterizzano lo stato di un sistema macroscopico. Sfruttando l'esempio più noto, quello di un gas, le variabili in gioco sono pressione, volume, temperatura, entropia, numero di moli. Le equazioni di stato sono equazioni che legano queste variabili fra loro; nel caso del gas perfetto, l'equazione del gas perfetto lega fra loro pressione, volume, numero di moli e temperatura; ce n'è una analoga per l'entropia. Accanto alle variabili termodinamiche ci sono i potenziali termodinamici, di cui il più noto (e di interpretazione fisica più naturale) è l'energia interna. Ce ne sono altri, ad esempio Entalpia, potenziale di Gibbs, ecc ; questi vengono spesso utilizzati in chimica. I potenziali sono definiti a meno di una costante grazie alla loro espressione differenziale, ad esempio $dU = T dS - p dV$. In queste espressioni ci sono variabili che compaiono sempre in coppie dove una moltiplica il differenziale dell'altra (ad esempio p e V). Queste sono dette variabili coniugate e, nella scelta delle variabili indipendenti, se ne prende sempre una sola delle due. Ad esempio variabili lecite sono (T, V) , ma anche (S, V) , e così via. Spesso nel gas perfetto non si considera il numero di particelle N (oppure il numero di moli n) come variabile termodinamica; ci sono tuttavia casi in cui quest'ultimo non è fisso (come avviene, ad esempio, in una transizione di fase): in tali casi si considera n come variabile termodinamica. La sua variabile coniugata è detta potenziale chimico:

$$\mu = \left(\frac{\partial U(n, V, S)}{\partial n} \right)_{V, S}$$

Il differenziale dell'energia interna più generale (per un gas) è allora:

$$dU = T dS - p dV + \mu dn$$

È infine importante osservare che le variabili termodinamiche hanno senso solo per corpi che sono all'equilibrio, e che quindi obbediscono ad una qualche distribuzione statistica.

Un esempio in cui questo non vale è il seguente: si consideri un setto che divide una scatola in due parti; la prima contiene del gas, la seconda è vuota. Si tolga il setto in maniera che il gas occupi tutto il recipiente; nel tempo (breve) che passa fra l'apertura del setto e l'occupazione da parte del gas di tutta la scatola il volume e la pressione non sono quantità ben definite, ed espressioni come $\delta L = p dV$ non hanno senso (infatti il gas non compie lavoro anche se si espande).

4 Entropia

L'Entropia è una grandezza termodinamica di non facile interpretazione, a differenza delle altre. Pressione, volume ed in parte temperatura, infatti, corrispondono a precise intuizioni fisiche (la temperatura è spesso pensata come una misura dell'energia cinetica media delle particelle di un gas).

La definizione più intuitiva di entropia è quella data da Boltzmann, ed ha dato vita ad una intera branca della fisica, la fisica statistica. La formula di Boltzmann asserisce che

$$S = k \ln \Gamma$$

dove per Γ indica il numero di stati accessibili dal sistema, mentre k è la costante di Boltzmann.

Ovviamente, per un sistema dipendente da variabili continue, come la velocità e le posizioni di tutte le particelle, non è ben chiaro come il numero di stati possa essere in qualche modo finito, o anche solo discreto. La meccanica quantistica risolve questo problema, ma questa non era ancora nata ai tempi di Boltzmann, il quale trovò un'altro modo di procedere che, anche se funzionante, non era del tutto giustificabile all'epoca.

L'altra definizione di Entropia parte dal concetto di differenziale dell'energia interna:

$$dU = T dS - p dV$$

questo definisce solo le variazioni di entropia e quindi la definisce a meno di una costante arbitraria, come si fa di solito con l'energia.

Poniamo $dU + p dV = \delta Q$ dove per δQ si intende il calore infinitesimo ceduto al sistema. Infatti se cediamo calore al sistema questo può essere speso in 2 modi: per aumentare l'energia interna, o per compiere lavoro; il calore sarà

in generale la somma di questi due contributi, ovvero $dU + p dV$. Pertanto, possiamo scrivere:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B dS = \Delta S$$

dove l'integrazione è effettuata dallo stato A allo stato B.

È importante sottolineare che, ai fini dei calcoli, è più conveniente scrivere $dU + p dV$ al posto di δQ , anche se quest'ultimo ha un significato più intuitivo. Ricordiamo che il principio di equipartizione stabilisce che l'energia interna per un gas perfetto con ℓ gradi di libertà è $U = \frac{\ell}{2} nRT$, e che per i gas perfetti vale l'equazione $PV = nRT$. Proviamo quindi a calcolarci la variazione di entropia nel caso di un gas perfetto con ℓ gradi di libertà.

$$\delta Q = dU + p dV = \frac{\ell}{2} nR dT + nRT \frac{dV}{V}$$

Prendiamo come variabili termodinamiche il volume e la temperatura, vogliamo andare da un certo punto $(V_{\text{in}}, T_{\text{in}})$ nel piano $V - T$ ad un altro (V_f, T_f) . Dato che l'entropia è una funzione di stato, ovvero $S(T, V)$ (vale una cosa analoga per la pressione), possiamo scegliere un qualunque percorso di integrazione. Scegliamo quello composto da due spezzate: la prima va da $(V_{\text{in}}, T_{\text{in}})$ a (V_{in}, T_f) e la seconda da (V_{in}, T_f) a (V_f, T_f) . Nel primo tratto il volume è costante, quindi $dV = 0$.

$$\Delta S_1 = \int_{T_{\text{in}}}^{T_f} \frac{\ell}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = \int_{T_{\text{in}}}^{T_f} \frac{\ell}{2} nR \frac{dT}{T} = \frac{\ell}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{in}}} \right)$$

Analogamente nel secondo pezzo la temperatura è costante, quindi $dT = 0$:

$$\Delta S_2 = \int_{V_{\text{in}}}^{V_f} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_{\text{in}}} \right)$$

Sommando i due pezzi otteniamo

$$\Delta S = \frac{\ell}{2} nR \ln \left(\frac{T_f}{T_{\text{in}}} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_{\text{in}}} \right)$$

Notiamo che la formula può essere riscritta come

$$\Delta S = S_f - S_{\text{in}} = \frac{\ell}{2} nR \ln(T_f) + nR \ln(V_f) - \frac{\ell}{2} nR \ln(T_{\text{in}}) - nR \ln(V_{\text{in}})$$

e quindi si potrebbe definire l'entropia in un punto come:

$$S = \frac{\ell}{2} nR \ln(T_f) + nR \ln(V_f)$$

in accordo con la formula precedente per la variazione. Questa scelta tuttavia non va bene per ragioni dimensionali: l'argomento di un logaritmo in fisica deve essere sempre adimensionale perchè quantità come il "logaritmo di un volume" non hanno nessun significato. L'intuizione dietro questo problema è che ci siano delle costanti che aggiustano le dimensioni e che saltano fuori usando l'approccio di Boltzmann (e la meccanica quantistica).

Tuttavia i problemi dimensionali scompaiono quando si calcola la variazione di entropia, che è quella che ci interessa.

Un'altra cosa da notare è che questa formula l'abbiamo ottenuta variando pressione e temperatura: abbiamo implicitamente tenuto fisso il numero delle particelle. Se provassimo a variare anche quello incapperemmo nel cosiddetto "Paradosso di Gibbs".

Consideriamo $2n$ moli di gas monoatomico ($\ell = 3$) in una scatola rettangolare, ed immaginiamo di introdurre un setto che divida la scatola in due metà uguali: ci aspetteremmo che il processo, essendo reversibile (posso togliere e mettere il setto senza cambiare pressione e temperatura e senza fare lavoro), lasci l'entropia del sistema invariata, e tuttavia non è così; calcoliamola. Siano (T, V) la temperatura ed il volume; calcoliamo la variazione di entropia dopo aver inserito il setto:

L'entropia nel primo caso è:

$$S = \frac{3}{2}2nR \ln(T) + 2nR \ln(V)$$

nel secondo caso (con il setto a dividere) bisogna sommare i contributi dei due gas con n moli ciascuno e di volume $V/2$:

$$S = \frac{3}{2}2nR \ln(T) + 2nR \ln\left(\frac{V}{2}\right)$$

Le due espressioni non tornano, ed in particolare la loro differenza vale $2nR \ln(2)$

Questo è dovuto sostanzialmente al fatto che la formula scritta prima non rende l'entropia una quantità estensiva. Le quantità estensive sono quelle che si sommano fra loro, nel nostro caso: numero di moli, volume ed energia interna; viceversa le quantità rimangono invariate "unendo" due gas, ad esempio, e sono temperatura e pressione. Analogamente ci si aspetta che l'entropia sia una grandezza estensiva, e cioè si sommi. Questo può essere visto in più modi:

1. dal differenziale $dS = dU + p dV$: se considero due gas (ad uguale volume e temperatura) quando vario l'energia interna ed il volume, la variazione totale sarà il doppio di una variazione singola, mentre la

temperatura sarà quella “collettiva” uguale per entrambi. Pertanto anche la variazione di entropia sarà il doppio di quella per un singolo gas, ovvero l’entropia è estensiva.

2. dalla formula di Boltzmann: se ho due sistemi con un certo numero di configurazioni possibili, Γ_1 e Γ_2 rispettivamente, allora le configurazioni collettive possibili saranno, in numero, $\Gamma_1\Gamma_2$. Da qui, usando le proprietà del logaritmo rispetto al prodotto, si ricava: $S = k_B(\ln(\Gamma_1) + \ln(\Gamma_2)) = S_1 + S_2$, ovvero che l’entropia del sistema è la somma delle singole entropie.
3. Dal fatto che il calore da fornire a più sistemi ad uguale T è la somma dei calori che devo fornire al sistema singolo

$$dS_{\text{tot}} = \frac{\delta Q_{\text{tot}}}{T} = \frac{\sum \delta Q_i}{T} = \sum dS_i$$

Quindi bisogna rendere estensiva quella formula. Il numero di moli a moltiplicare tutto rende l’espressione estensiva, a patto che il fattore aggiunto sia intensivo. Ricapitolando

$$S = nR \left(\frac{\ell}{2} \ln(T) + \ln(V) \right)$$

La parentesi che moltiplica n deve essere una quantità intensiva.

Il problema è rappresentato dal termine $\ln(V)$ che non è intensivo. Per renderlo intensivo devo dividerlo per un’altra grandezza estensiva, ma l’unica altra grandezza estensiva che caratterizza un gas è il numero di moli, che abbiamo lasciato costante prima quando abbiamo calcolato la variazione di entropia. Quindi un termine del tipo $\ln(\frac{V}{n})$ renderebbe intensiva la formula ricavata, ed inoltre darebbe contributo nullo per la variazione di entropia a numero di moli fissato, quindi rispetta i requisiti richiesti.

La formula ricavata è quindi

$$S = \frac{\ell}{2} nR \ln(T) + nR \ln \left(\frac{V}{n} \right)$$

che risolve il paradosso incontrato prima. Notiamo che le due condizioni sull’entropia che abbiamo imposto, ovvero che sia estensiva e che a numero di moli costante la sua variazione si riconduca alla formula ricavata in precedenza, ci permettono di aggiungere in generale a questa formula un contributo $-an$ dove a è una certa costante. La formula più generale per l’entropia sarà quindi (assumiamo $\ell = 3$):

$$S = nR \left(\ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{n N_A c} \right) \right)$$

dove c è una certa costante legata ad a dalla formula $c = e^{a/R}$. Rimane il problema delle dimensioni: un logaritmo di una quantità dimensionale non ha senso. Per quanto riguarda il numero di moli è sufficiente utilizzare al suo posto il numero di particelle $N = nN_A$, che è adimensionale.

Per quanto riguarda il logaritmo di Volume e Temperatura, per avere un argomento adimensionale nel logaritmo sarebbe necessaria una qualche costante universale, che nella nostra notazione corrisponde al valore di c .

In precedenza si era detto che per contare gli stati era necessario ricorrere alla meccanica quantistica; sarà proprio un conteggio quantistico a dare la costante universale necessaria (combinata eventualmente con l'unica altra costante qui presente, ovvero la massa delle molecole del gas).

Questa costante fisserà in qualche modo lo zero dell'entropia perchè

$$\ln \left(\frac{T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{nN_A}}{c} \right)$$

sarà nullo per $T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{nN_A} = c$ dove c è la costante con le dimensioni giuste di cui si è parlato ed è fissata, seguendo l'approccio assiomatico, dal terzo principio della termodinamica (dato che fissa lo zero, fissa anche la costante). In realtà il terzo principio della termodinamica ci assicura del fatto che l'equazione del gas perfetto perde di validità a basse temperature. Per il terzo principio, infatti, a $T = 0$ si deve avere $S = 0$. Ma, come si può notare nella formula ottenuta, per $T = 0$ l'entropia diverge andando a $-\infty$.

Esempio 4.1. Vogliamo calcolare l'entropia (a meno di una costante arbitraria e dimensionale) di un corpo con una capacità termica costante C .

Ricordando

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

e $\delta Q = C dT$ si ottiene

$$S(T) = C \ln(T)$$

che è l'equazione di stato del corpo (è una sola visto che le uniche variabili termodinamiche del corpo sono temperatura ed entropia ed una sola delle due variabili è indipendente). Ora, dati due corpi con capacità termiche C_1 e C_2 e temperature T_1 e T_2 , vogliamo calcolare il massimo lavoro estraibile.

Il massimo lavoro sarà estratto certamente quando i corpi avranno la stessa temperatura, perchè, se così non fosse, i corpi nello stato finale avrebbero temperature diverse T'_1 e T'_2 e sarebbe possibile estrarre ulteriore lavoro mediante, ad esempio, un piccolo ciclo di Carnot che operi fra le temperature T'_1 e T'_2 (abbastanza piccolo da non variare, se non in maniera infinitesima, le

temperature T'_1 e T'_2 sottraendo calore). Supponiamo che il massimo lavoro debba essere estratto mediante una trasformazione reversibile. A questo punto avremmo le due equazioni

$$T_{1f} = T_{2f}$$

e

$$S_f = S_{in}$$

dove per S si intende l'entropia totale del sistema. Dato che abbiamo due incognite (T_{1f} e T_{2f}) e due equazioni, il sistema è risolubile, permettendoci di ricavare lo stato finale del sistema. A quel punto si può calcolare il lavoro estratto come differenza fra energia interna iniziale e finale.

Dimostriamo l'affermazione $S_f = S_{in}$: supponiamo per assurdo che per estrarre il massimo lavoro possibile si debba utilizzare una trasformazione irreversibile. Adesso consideriamo la trasformazione reversibile che porta il sistema in uno stato dove i due corpi sono all'equilibrio termico, ad una temperatura T_{rev} . Consideriamo questo stato come punto di partenza per una nuova trasformazione composta di due parti: la prima è la trasformazione reversibile inversa che ci porta nello stato di partenza con le temperature T_1 e T_2 , e per farla devo compiere un lavoro pari a $-L_{rev}$, la seconda è la trasformazione irreversibile, che invece fa compiere al sistema un lavoro $L_{irr} > L_{rev}$ per ipotesi, e manda il sistema alla temperatura finale T_{irr} . L'effetto delle due trasformazioni composte ha l'effetto di far compiere al sistema un lavoro totale $L = L_{irr} - L_{rev} > 0$, quindi si è trovata una procedura che trasforma calore in lavoro. Dato che il secondo principio vieta l'esistenza di una procedura simile, si ha un assurdo. Adesso risolviamo il sistema, si ottiene:

$$S_f = C_1 \ln(T_f) + C_2 \ln(T_f) = (C_1 + C_2) \ln(T_f) = S_{in} = C_1 \ln(T_1) + C_2 \ln(T_2)$$

Dove si è sostituito $T_{1fin} = T_{2fin} = T_f$

$$\ln(T_f) = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \ln(T_1) + \frac{C_2}{C_1 + C_2} \ln(T_2)$$

Esponenziando ambo i membri, si ottiene:

$$T_f = T_1^{\frac{C_1}{C_1+C_2}} T_2^{\frac{C_2}{C_1+C_2}}$$

dove $T_f = T_{1f} = T_{2f}$. Il lavoro estratto è :

$$C_1 T_1 + C_2 T_2 - (C_1 + C_2) T_f$$

Si provi a generalizzare ad N corpi (con N capacità termiche diverse in generale). Se le capacità termiche degli N corpi sono tutte uguali, il fatto che il lavoro estratto è positivo, quale disuguaglianza matematica implica?

5 Processi irreversibili

Una trasformazione *quasistatica* è una trasformazione di un sistema termodinamico che avviene in modo estremamente lento, permettendo al sistema in ogni istante di essere considerato all'equilibrio, e quindi di avere un valore ben preciso per tutte le variabili termodinamiche. Ad esempio, un pistone che viene sollevato lentamente da un gas permette al gas in ogni istante di avere una pressione ben definita. La trasformazione può dunque essere rappresentata come una linea continua nel diagramma $p - V$.

Al contrario, se il pistone viene mosso improvvisamente, il gas non raggiunge l'equilibrio fino a quando non avrà occupato tutto il volume disponibile. Dunque solo lo stato iniziale e quello finale sono rappresentabili nel diagramma $p - V$. La trasformazione è detta non quasistatica.

Una trasformazione si dice *reversibile* se, chiamati A e B gli stati iniziale e finale, è possibile effettuare una trasformazione che abbia come unica conseguenza che il sistema ritorni dallo stato B allo stato A.

Chiaramente se in una trasformazione l'Entropia totale (data dalla somma di quella dell'ambiente e di quella del sistema) aumenta (ovvero $S(B) > S(A)$) allora essa non può essere reversibile, e si dice irreversibile.

Esistono trasformazioni quasistatiche non reversibili. Ad esempio, se si pongono in contatto un contenitore caldo e un contenitore freddo, in modo che si scambino calore abbastanza lentamente in modo che ciascuno di essi in ogni istante abbia un'unica temperatura ben definita, allora la trasformazione è quasistatica (in ogni istante ciascuno dei due corpi ha una temperatura ben definita) ma irreversibile (l'entropia aumenta).

In generale, la condizione affinché una trasformazione sia reversibile è che sia quasi statica (tale cioè che abbia senso parlare di dS , dV , ecc) ed inoltre che $dS_{\text{tot}} = \frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} = 0$, il che vuol dire che il calore deve essere scambiato solo tra sistemi alla stessa temperatura, in maniera tale che $dS_{\text{tot}} = 0$.

Una trasformazione *adiabatica* è una trasformazione di un sistema che non scambia calore con l'ambiente circostante. Questo non significa che l'Entropia è costante: ad esempio, se un contenitore è diviso in due da una paratia, e solo da un lato è presente un gas, e a un certo punto la paratia inizia a lasciar passare lentamente il gas dall'altra parte, senza che il sistema scambi calore con l'esterno; allora la trasformazione è adiabatica, ma non isoentropica (poiché è irreversibile).

Problema 5.1 (gas in campo gravitazionale). Si consideri un cilindro di altezza s , variabile tramite un pistone mobile, e di sezione A fissata, contenente

n moli di gas monoatomico, con l'asse parallelo al campo gravitazionale: Quali sono le variabili rilevanti per definire il sistema?

Immaginiamo poi di tenere fissa s e mettere in contatto termico questo cilindro con un serbatoio termico molto alto a temperatura T (il "molto alto" serve per poter metterlo a contatto col cilindro a varie altezze), e ad una certa altezza h_1 . Se poi abbassiamo/alziamo il cilindro ad una seconda altezza h_2 , il gas nel cilindro sarà di nuovo all'equilibrio termico con il cilindro o no? Detto in altri termini, se prendo del gas e lo sposto su e giù, vario la temperatura? La risposta dipende da come lo sposto?

Soluzione 5.1. Rispetto al caso solito del gas perfetto, qui diventa un parametro rilevante per definire lo stato del sistema anche l'altezza della base del setto, che possiamo chiamare h , oltre al volume del setto $dV = Ads$. Il differenziale dell'energia interna avrà la forma, ad esempio:

$$dU = TdS - pAds + mgdh$$

Per rispondere alla seconda domanda ci sono varie strade, qui ne proponiamo due un po' "artigianali". Vogliamo dimostrare che abbassando il gas la sua temperatura rimane invariata.

Supponiamo naturalmente di abbassare il gas in maniera *reversibile*, ad esempio utilizzando un sistema di pesi, in maniera tale che la sua energia potenziale non si trasformi in calore. Se non facessimo così certamente il gas si riscalderebbe, perchè l'abbassamento della sua energia potenziale finirebbe per alzarne la sua temperatura (intuitivamente se mi metto a muovere su e giù una scatola con delle palline dentro, sto dando energia cinetica alle palline, e quindi le riscaldo). Adesso dimostriamo che se abbasso il cilindro reversibilmente la temperatura è invariata: se per assurdo il gas e la riserva non fossero alla stessa temperatura una volta abbassato il cilindro (ovvero il gas cambia la sua temperatura, perchè quella della riserva è tenuta fissa), messi in contatto termico il calore passerebbe dal corpo più caldo a quello più freddo. Ma allora posso ideare il seguente ciclo :

abbasso il cilindro ad un'altra altezza h_2 , per assurdo scambia calore con la riserva, dopodichè lo rialzo utilizzando l'energia potenziale che avevo immagazzinato nella discesa (questo processo era per ipotesi reversibile), tornando nella posizione iniziale. Alla fine di tutto ritroverei lo stato iniziale, con l'unica differenza che del calore è stato trasferito dal cilindro (o viceversa), il che è assurdo, perchè inizialmente erano alla stessa temperatura. Avendo violato il secondo principio, deduco che abbassando il gas in maniera reversibile non vario la sua temperatura.

Una cosa importante da evidenziare in questa situazione è che la riserva

è, in ogni punto, alla stessa temperatura. Questo per definizione della temperatura stessa, ovvero di quantità assegnata ad un corpo all'equilibrio termodinamico (e che quindi non può variare punto per punto dentro il corpo all'equilibrio); qualunque corpo, lasciato "solo", dopo abbastanza tempo raggiunge l'equilibrio termico.

Questa proprietà della riserva è quella che ci ha permesso di utilizzarla come termometro "campione" valido a tutte le altezze, e quindi di capire se cambiava o no la temperatura del cilindro.

Problema 5.2 (densità di un gas). Si consideri del gas monoatomico contenuto in un cilindro di altezza fissa H , immerso in un campo di gravità parallelo all'asse del cilindro. Si calcoli la variazione della densità del gas con l'altezza:

Soluzione 5.2. Sappiamo che la temperatura è costante nel cilindro (è all'equilibrio termico). Usando l'equazione del gas perfetto:

$$\rho = \frac{m_{\text{molare}} n}{V} = \frac{m_{\text{molare}} p}{RT}$$

ovvero riusciamo a legare pressione locale e densità locale. Ora notiamo che, preso un cilindro in un campo di gravità, la differenza di pressione fra le sue facce, moltiplicata per la superficie S delle due facce, deve essere pari alla sua forza peso.

$$\Delta p S = -mg$$

Passando ad un cilindretto infinitesimo, la cui densità può essere presa uniforme:

$$\begin{aligned} dp S &= \rho dh S g \\ dp &= -\rho g dh = -\frac{m_{\text{molare}} g}{RT} p dh \end{aligned}$$

da cui si ricava l'andamento voluto:

$$\begin{aligned} p &= p_0 e^{\frac{-m_{\text{molare}} g h}{RT}} \\ \rho &= \rho_0 e^{\frac{-m_{\text{molare}} g h}{RT}} \end{aligned}$$

La costante davanti, ρ_0 , si può ricavare imponendo che la massa totale sia $n_{\text{tot}} m_{\text{molare}}$.

6 Adiabatica di Hugoniot

Vediamo ora un problema guidato.

Si vuole modellizzare un'onda d'urto (ad esempio, l'onda d'urto in aria generata da un'esplosione) modellizzandola come una superficie di discontinuità (piana, per semplicità) che separa due regioni in cui il fluido ha diversa densità e velocità, rispettivamente ρ_1 e v_1 per la regione a monte dell'onda d'urto, e ρ_2 e v_2 per la regione a valle. Ci si pone nel sistema di riferimento in cui il fronte d'onda è fermo. L'asse ortogonale alla superficie di discontinuità è l'asse x . Il verso è scelto in modo che le velocità siano negative. Inoltre si può scegliere il sistema di riferimento in modo che la velocità non abbia componenti lungo gli assi y e z .

Si possono imporre alcune leggi di conservazione, che permettono di risolvere il problema.

Per prima cosa bisogna imporre la conservazione del flusso di materia j (massa che attraversa la discontinuità sull'unità di tempo sull'unità di superficie): tanta materia abbandona la seconda regione, tanta entra nella prima:

$$j = \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$$

Inoltre, la quantità di moto si deve conservare. Consideriamo un cilindro molto lungo e sottile di base dA con asse parallelo all'asse x . Lo si prende molto lungo perché tutte le non idealità dovute all'onda d'urto si annullano lontano dall'interfaccia. La superficie laterale non conta né per la forza, né per la quantità di moto in entrata o in uscita. Le condizioni sono stazionarie, quindi la quantità di moto dentro al cilindro è costante nel tempo. La forza totale è dovuta alla differenza di pressione $+(P_1 - P_2) dA$; poiché la quantità di moto su unità di volume è ρv , il flusso di quantità di moto è ρv^2 , quindi, stando attenti ai segni, si ha:

$$(P_1 - P_2) + (\rho_1 v_1^2 - \rho_2 v_2^2) = 0$$

Per verificare i segni, è sufficiente notare che all'aumentare di P_1 e di v_1 il cilindretto subisce una forza nel verso positivo delle x .

Infine, anche l'energia si deve conservare. Consideriamo lo stesso cilindro di prima; anche ora la superficie laterale non conta. La densità volumica di energia è $\rho v^2/2 + \rho u_m$, dove u_m è la densità di energia interna *su unità di massa*, perciò il flusso di energia è $\rho v(v^2/2 + u_m) = j(v^2/2 + u_m)$. La potenza invece è data da $v dF = -vP dA$, portando quindi a un flusso di energia che svanisce pari a $-vP$. (la forza è dovuta alla pressione), e controllando i segni si ottiene:

$$j\left(\frac{v_1^2}{2} + u_{m1} - \frac{v_2^2}{2} - u_{m2}\right) + v_1 P_1 - v_2 P_2 = 0$$

ovvero

$$\frac{v_1^2}{2} + u_{m1} - \frac{v_2^2}{2} - u_{m2} + \frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} = 0$$

dove ho usato $j = \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$. Si noti che $P/\rho = PV_m$, dove per V_m intendiamo il volume *su unità di massa*. Usando la legge dei gas perfetti $PV = nRT$ e la formula dell'energia interna $U = \frac{\ell}{2}nRT$, dove ℓ è il numero di gradi di libertà:

$$u_m + \frac{P}{\rho} = u_m + PV_m = \left(\frac{\ell}{2} + 1\right) PV_m = \frac{\gamma}{\gamma - 1} PV_m$$

dove $\gamma = \frac{\ell+2}{\ell}$ è l'esponente tipico delle isoentropiche.

Ricapitolando, ora abbiamo le seguenti equazioni:

$$\begin{cases} \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 = j \\ \rho_1 v_1^2 + P_1 = \rho_2 v_2^2 + P_2 \\ \frac{v_1^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma-1} P_1 V_{m1} = \frac{v_2^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma-1} P_2 V_{m2} \end{cases}$$

Sostituendo v nella seconda equazione con quanto ricavato dalla prima (e ricordando $V_m = 1/\rho$) si può ottenere:

$$\begin{aligned} j^2 V_{m1} + P_1 &= j^2 V_{m2} + P_2 \\ \Rightarrow j &= -\sqrt{\frac{P_2 - P_1}{V_{m1} - V_{m2}}} \end{aligned}$$

dove si è usato che $j < 0$. Sostituendo nella seconda ρ con quanto ricavato dalla prima, si ottiene invece

$$P_2 - P_1 = j(v_1 - v_2) = -\sqrt{\frac{P_2 - P_1}{V_{m1} - V_{m2}}}(v_1 - v_2)$$

ovvero

$$v_2 - v_1 = \sqrt{(P_2 - P_1)(V_{m1} - V_{m2})}$$

A questo punto, sostituendo nella terza:

$$\begin{aligned}
\frac{\gamma}{\gamma-1}(P_2V_{m2} - P_1V_{m1}) &= \frac{v_1^2 - v_2^2}{2} = \frac{j^2(V_{m1}^2 - V_{m2}^2)}{2} = \frac{j^2(V_{m1} - V_{m2})(V_{m1} + V_{m2})}{2} = \\
&= \frac{(P_2 - P_1)(V_{m1} + V_{m2})}{2} = \\
&= \frac{P_2V_{m1} - P_1V_{m2} + (P_2V_{m2} - P_1V_{m1})}{2}
\end{aligned}$$

e quindi, moltiplicando per la massa:

$$\frac{\gamma+1}{\gamma-1}(P_2V_2 - P_1V_1) = P_2V_1 - P_1V_2$$

da cui, con un po' di conti, si può ottenere:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{(\gamma+1)V_1 - (\gamma-1)V_2}{(\gamma+1)V_2 - (\gamma-1)V_1}$$

Questa è l'equazione che definisce le Adiabatiche di Hugoniot. Studiando questa equazione è possibile trovare una serie di informazioni, che si chiede al lettore di verificare:

1. Non è possibile avere la stessa pressione ai due lati del fronte d'onda, e neppure la stessa densità.
2. Nel piano $p-V$ la curva è convessa, perciò per un valore di j la soluzione ha un valore fisso.
3. Si ha una compressione massima ad opera del fronte d'onda, in corrispondenza del tendere a infinito del rapporto P_2/P_1 . Si può giustificare fisicamente osservando $P_2 - P_1 = j(v_1 - v_2)$, da cui si vede che il salto di velocità è proporzionale al salto di pressione, ma inversamente proporzionale alla velocità stessa (nascosta dentro j); perciò anche per salti molto grandi di pressione si avrà un salto finito di velocità.
4. L'Adiabatica di Hugoniot nel piano $p - V$ ha pendenza maggiore dell'Adiabatica reversibile che parte dallo stesso punto.
5. L'Adiabatica di Hugoniot e l'Adiabatica reversibile coincidono fino al secondo ordine. Questo spiega cosa si verifica quando si fa espandere un gas chiuso in un cilindro con un pistone in modo adiabatico: ciò che avviene in realtà è che si genera un'onda d'urto di materia. Solo che, effettuando la trasformazione lentamente, è come se si effettuassero tante piccole Adiabatiche di Hugoniot, e dunque fino al second'ordine coincidono con un'Adiabatica reversibile, che è la curva percorsa dal sistema nel diagramma $p - V$.

7 Ciclo con Adiabatica Irreversibile

Il seguente è il problema di Senigallia del 2010 di termodinamica, riguardante un ciclo con un'adiabatica irreversibile.

Una mole di gas perfetto biatomico esegue un ciclo termodinamico composto da un riscaldamento isocoro reversibile, un'espansione adiabatica irreversibile e una compressione isobara, pure reversibile.

Nello stato iniziale A la temperatura del gas è $T_A = 290$ K. Per portarsi allo stato B, il gas viene riscaldato fino alla temperatura $T_B > T_A$; il volume del gas viene mantenuto costante. Dallo stato B il gas viene fatto espandere rapidamente senza scambio di calore fino allo stato C in cui il volume del gas è $V_C = 2V_A$ e la pressione è $p_C = P_A$. Il ciclo viene chiuso raffreddando il gas in modo da riportarlo alla temperatura iniziale T_A mentre la pressione del gas resta costante. Mentre il volume del gas nello stato B è fissato, la sua temperatura può essere scelta a piacere, purché sia più alta di T_A .

1. Calcolare la temperatura dello stato C e la quantità totale di calore che il gas cede alle sorgenti per realizzare la trasformazione $C \rightarrow A$.
2. Calcolare l'intervallo entro cui può essere scelto il valore della temperatura dello stato B, T_B , in modo tale che il ciclo possa essere realizzato fisicamente.

Al variare della temperatura T_B nell'intervallo trovato sopra, si osserva che l'energia scambiata sotto forma di lavoro tra il gas e l'ambiente cambia segno; si dirà che il ciclo ha carattere *termico* se il gas fa lavoro sull'ambiente mentre al contrario ha carattere *frigorifero*.

3. Determinare per quali valori della temperatura di B il ciclo è di tipo frigorifero e per quali si tratta di un ciclo termico.
4. Determinare come variano il rendimento del ciclo termico e l'efficienza frigorifera (definita come rapporto $Q_1/|L|$ dove Q_1 è il calore effettivamente assorbito ed L il lavoro utilizzato nel ciclo) nell'intervallo di temperature di B trovate. Tracciare due grafici che mostrano l'andamento delle funzioni così ottenute, in funzione di T_B , dopo averne calcolato i valori estremi.

8 Corpo nero

Consideriamo un generico corpo all'equilibrio termodinamico con la sua radiazione elettromagnetica a temperatura T .

La radiazione di questo oggetto avrà uno spettro $u(\nu, T, \mathbf{r}, \hat{n})$ che a priori potrebbe essere funzione della posizione all'interno dell'oggetto o della direzione di propagazione della radiazione.

Il punto fondamentale da capire è che questa funzione u deve essere una funzione **universale** che è pertanto indipendente dalla forma o dal materiale del corpo fintanto che è in equilibrio con la sua radiazione.

L'argomento che lo dimostra è il seguente, supponiamo di avere due generici corpi a temperatura T (siano A e B) e sia per assurdo $u^A(\nu_0) > u^B(\nu_0)$ per una certa frequenza ν_0 allora potrei mettere un filtro che lascia passare solo la radiazione in una piccola banda attorno a ν_0 ed avere così un passaggio di energia da A in B , tale energia che arriva sotto forma di radiazione elettromagnetica potrebbe poi essere utilizzata interamente per fare lavoro a sole spese della sorgente A oppure fornire calore alla sorgente B , violando in ambo i casi il secondo principio della termodinamica. Questo è un assurdo, ed implica $u^A = u^B$.

Leggere variazioni dell'argomento, considerando due punti dello stesso corpo o due direzioni della radiazione mostrano che la radiazione deve essere omogenea ed isotropa, dunque la funzione u non dipende da $\mathbf{r}$ e $\hat{n}$.

Lo spettro di corpo nero non può essere ricavato restando nel dominio della meccanica classica perchè ha di fatto a che fare con la distribuzione in probabilità dei fotoni che sono particelle tipicamente quantistiche, ci limitiamo allora ad asserire che è:

$$u(\nu) = \frac{8h\pi}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Può comunque essere interessante sapere fino a che punto si era spinta la meccanica classica in questa direzione. Senza entrare troppo nei dettagli è sufficiente sapere che Planck aveva mostrato in un suo articolo che per un sistema formato da un oscillatore armonico all'equilibrio con la radiazione elettromagnetica doveva essere $u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E$ con E energia media dell'oscillatore e che la meccanica statistica classica prevederebbe per il teorema di equipartizione dell'energia che $E = kT$ ottenendo quindi una formula (sbagliata) $u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3}$ che coincide con quella vera solo nel limite di alte T .

Qua però la meccanica classica cade in contraddizione perchè integrando sulle frequenze tale formula si dovrebbe trovare l'energia associata alla radiazione ed invece si trova

$$U = \int_0^\infty u_{\text{class}}(\nu) d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu = \infty$$

Problema noto in letteratura come “catastrofe ultravioletta”, la soluzione la conosciamo già e produce risultati più normali

$$U = \int_0^\infty u_{\text{quant}}(\nu) d\nu = \int_0^\infty \frac{8h\pi}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu =$$

$$= \frac{8h\pi}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4$$

Che è nota come legge di Stefan-Boltzmann.

Riportiamo per chiarezza un'immagine della forma dello spettro in figura 1.

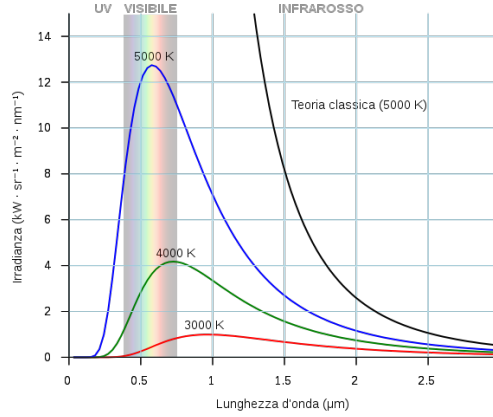


Figura 1: spettro di corpo nero a diverse T a confronto con la previsione classica divergente.

Come si vede anche in figura lo spettro ha un massimo in lunghezza d'onda che trasla verso sinistra all'aumentare della temperatura, tale legge è detta **legge di spostamento di Wien** e possiamo ricavarla esplicitamente semplicemente derivando in ν il nostra spettro.

$$0 = \frac{\partial u}{\partial \nu} = \frac{8h\pi}{c^3} \frac{\nu^2 [3(e^{h\nu/kT} - 1) - \frac{h\nu}{kT} e^{h\nu/kT}]}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

e detto $x = \frac{h\nu}{kT}$ si vede che deve essere

$$x = 3(1 - e^{-x}) \Rightarrow x \simeq 2.82 \Rightarrow h\nu_{\text{max}} \simeq 2.82kT$$

Dunque si vede che la relazione è lineare.

Abbiamo trovato ν_{max} e siccome vale $\nu\lambda = c$ è naturale che sia $\lambda_{\text{max}} = \frac{c}{\nu_{\text{max}}}$ giusto?

SBAGLIATO! Questo è un errore tipico, con le distribuzioni non si lavora così.

Diamo una definizione un po' informale per chiarire le idee, con distribuzione intendiamo una scrittura formale del tipo $P(\mu) d\mu$ dove $d\mu$ è detta misura, per dare un'interpretazione pratica supponiamo che sia una distribuzione di probabilità, allora la probabilità che accada un evento nell'intervallo $[\bar{\mu} - \frac{d\mu}{2}, \bar{\mu} + \frac{d\mu}{2}]$ (con $d\mu$ molto piccolo rispetto alle scale su cui varia P) è $P(\bar{\mu}) d\mu$, più in generale la variabile che ha un'interpretazione fisica diretta è quindi l'integrale della distribuzione sulla sua misura (in questo caso la probabilità).

Quindi come accade dentro ad un integrale anche una distribuzione ammette un cambio di variabili della forma $P(\mu) d\mu \rightarrow P(\mu(k)) \frac{d\mu}{dk} dk$, ossia anche la misura cambia forma.

Il punto fondamentale da portare a casa è che una distribuzione non ha senso senza la misura che si porta appresso. Nel nostro caso si scrive $u(\nu) d\nu = \frac{8h\pi}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$ intendendo che $u(\nu_0) d\nu$ è l'energia compresa in una banda di frequenza di larghezza $d\nu$ centrata attorno a ν_0 .

Alla luce di quanto abbiamo discusso vediamo la corretta derivazione della legge di spostamento di Wien in lunghezza d'onda.

$$u(\nu) d\nu = u\left(\frac{c}{\lambda}\right) \left| \frac{du}{d\lambda} \right| d\lambda = \frac{8h\pi}{\lambda^3} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1} \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

$$0 = \frac{\partial u}{\partial \lambda} = -\frac{8h\pi c}{\lambda^6} \frac{5(e^{hc/kt\lambda} - 1) - \frac{hc}{kT\lambda} e^{hc/kt\lambda}}{(e^{hc/kt\lambda} - 1)^2}$$

e posto $x = \frac{hc}{kT\lambda}$ si trova:

$$x = 5(1 - e^{-x}) \Rightarrow x \simeq 4.97 \Rightarrow \frac{hc}{\lambda_{\max}} \simeq 4.97kT$$

e si noti nello specifico che $\nu_{\max} \lambda_{\max} \neq c$.

9 Ancora distribuzioni: Boltzmann

Un ambito particolarmente importante della fisica è quello della meccanica statistica, tutte le volte che un sistema ha un grande numero di gradi di libertà è inutile cercare di studiarne il dettaglio (e.g. è futile chiedersi quali siano istante per istante le posizioni e le velocità di ogni particella di un gas). Quello che allora si fa è definire quantità macroscopiche (energia, temperatura, volume) e chiedersi come evolvono queste ultime. L'idea di base è che per

un sistema che si trova ad interagire con un ambiente esterno tali quantità abbiano delle fluttuazioni, quello che ci si limita a studiare sono i valori medi, se A è una quantità macroscopica le cui fluttuazioni hanno tempi caratteristici τ per $T \gg \tau$ definiamo il valor medio:

$$\langle A(t) \rangle := \frac{1}{T} \int_t^{t+T} A(t') dt'$$

Noi nel mondo della termodinamica e della meccanica statistica lavoriamo in due regimi di fatto:

- equilibrio: tutte le quantità macroscopiche sono costanti
- quasi-equilibrio: tutte le quantità macroscopiche variano con tempi scala molto lunghi rispetto a quelli delle loro fluttuazioni

L'assunzione fondamentale della meccanica statistica è che queste medie temporali possano essere sostituite con distribuzioni di probabilità, così che se $A(\{x_i(t)\}, \{p_i(t)\})$ è una generica funzione macroscopica dipendente da tutte le variabili microscopiche del sistema (nello specifico posizioni e momenti delle particelle di un gas) e indico con le parentesi graffe questo fatto, allora deve esistere una distribuzione di probabilità $f(\{x_i\}, \{p_i\})$ tale che:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_t^{t+T} A(t') dt' = \int A(\{x_i\}, \{p_i\}) f(\{x_i\}, \{p_i\}) \{dx_i\} \{dp_i\}$$

Tale distribuzione di probabilità è inoltre indipendente da A e si può dimostrare (ma non lo faremo) che per sistemi classici è:

$$f(\{x_i\}, \{p_i\}) = e^{-\frac{E(\{x_i\}, \{p_i\})}{kT}}$$

che passa sotto al nome di distribuzione di **Boltzmann**.

Facciamo un esempio di applicazione di questa distribuzione, supponiamo di voler sapere come sono distribuite le velocità delle singole particelle all'interno di un gas a temperatura T . Per una singola particella è $E = \frac{1}{2}mv^2$ dunque $f = e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$.

Come si è detto nella scorsa sezione una distribuzione di probabilità è inutile senza una misura associata, quella corretta si può dimostrare essere $\{dp_i\}\{dx_i\}$.

Quindi nello specifico sarà

$$f(\{x_i\}, \{p_i\}) \{dp_i\} \{dx_i\} = A e^{-\frac{E(\{x_i\}, \{p_i\})}{kT}} \{dp_i\} \{dx_i\}$$

dove A è un'opportuna costante di rinormalizzazione fissata dalla condizione che l'integrale della densità di probabilità su tutte le configurazioni possibili deve essere unitario.

Sponderò qualche parola per gli interessati che desiderano approfondire l'argomento, ma questo paragrafo è da intendersi come non necessario per la comprensione delle parti successive.

Il fatto che quella sia la misura corretta ha come presupposto un fatto non ovvio, ossia che quella misura non vari nel tempo, se la misura avesse un'evoluzione temporale anche gli integrali avrebbero una dipendenza temporale e la nostra necessità di scambiare medie temporali con medie statistiche non sarebbe rispettata. Il fatto è effettivamente vero, è passa sotto il nome di teorema di Liouville, per gli interessati è facile trovare in rete informazioni dettagliate a riguardo.

Se invece ci si chiede da dove derivi veramente questa formula per la probabilità, bisogna sapere che sebbene ci siano interpretazioni classiche abbastanza intuitive, la meccanica statistica classica è un caso limite (limite di alte temperature) di quella quantistica ed è in quella che bisogna ricercare la vera origine della distribuzione di Boltzmann, sorvoliamo sull'argomento.

Fatta questa precisazione possiamo tornare al nostro problema sulla distribuzione di velocità, come al solito è necessario trasformare la misura

$$dp_x dp_y dp_z dx dy dz = m^3 dV dv^3$$

Dove ho definito $dv^3 := dv_x dv_y dv_z$, poichè $f = e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ dipende solo da $v := \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ il problema è a simmetria radiale e posso integrare in maniera facile le componenti angolari $dv^3 = v^2 d\theta d\phi dv \rightarrow 4\pi v^2 dv$ (un modo alternativo di vedere questo fatto è pensare di integrare lungo superfici sferiche che hanno area $4\pi v^2$).

In conclusione è (integrando anche il volume)

$$f(v) dv = 4A\pi m^3 V v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Ora tutte le volte che cerco il valor medio di una quantità posso ottenerlo senza dover fare integrali sui tempi ma usando questa distribuzione, ad esempio

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty f(v) v^2 dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \frac{kT \int_0^\infty x^4 e^{-x^2/2} dx}{m \int_0^\infty x^2 e^{-x^2/2} dx} = \frac{3kT}{m}$$

Che è un risultato molto famoso.

Il fattore a denominatore serve per eliminare la dipendenza da A , avremmo

potuto in maniera assolutamente analoga, prima calcolare A con la condizione di unitarietà della probabilità e in seguito sostituirlo nella formula senza dover usare quel denominatore.

10 Esercizio allargamento termico delle righe spettrali

La meccanica quantistica prevede che gli atomi obbediscano all'equazione di Schrodinger, si può mostrare (ma è decisamente al di là dei nostri scopi) che per un generico sistema esistono stati legati che hanno uno spettro in energia **discreto** (ossia non continuo, si pensi alla meccanica classica, una palla dentro ad una buca può assumere tutte le energie fino ad una certa soglia e restare confinata dentro la buca, in un sistema quantistico solo alcune energie specifiche e quantizzate sarebbero possibili), inoltre un sistema che interagisce con la radiazione può diseccitarsi in modo spontaneo passando da uno stato legato ad energia E_1 ad uno ad energia E_2 con $E_1 > E_2$ ed emettendo un fotone di energia $h\nu = E_1 - E_2$. Allora ci aspetteremmo che le osservazioni sperimentali di spettri atomici abbiano dei profili con righe di larghezza nulla, invece quello che si osserva è che le righe hanno una loro larghezza (si veda figura 2) che dipende da moltissimi fattori quali presenze di campi elettrici, magnetici, moti di agitazione termica degli atomi (e anche in assenza di qualsiasi effetto perturbativo si potrebbe mostrare che se l'emissione del fotone richiede un tempo Δt allora lo spettro ha almeno una larghezza ΔE con $\Delta E \Delta t > h$).

In questa sezione ci occupiamo di descrivere l'allargamento prodotto dal moto di agitazione termica degli atomi.

Per isotropia possiamo scegliere un set di coordinate con asse x che punta in direzione dell'atomo, allora l'effetto doppler al primo ordine in $\frac{v_x}{c}$ è

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right)$$

L'energia dell'atomo libero invece è

$$E = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

che implica che la distribuzione in velocità delle particelle è della forma

$$P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = A e^{-E(v_x, v_y, v_z)/kT} dv_x dv_y dv_z$$

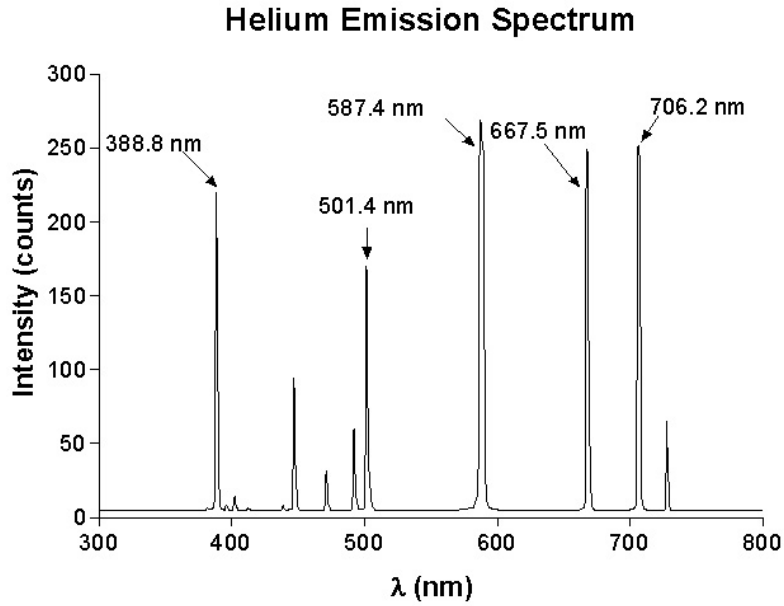


Figura 2: righe di emissione dell'elio, si osservano delle larghezze dell'ordine dei nanometri.

Dove A è un coefficiente di rinormalizzazione.

Come al solito possiamo integrare via le variabili che non ci interessano (v_x e v_y nello specifico) buttando tutto nel coefficiente A .

La costante A è dunque fissata dalla condizione

$$1 = \int dP = \int A e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = A \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$$

Invertendo l'equazione per l'effetto doppler

$$v_x = c \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}$$

Ora possiamo calcolare la distribuzione in frequenza semplicemente come

$$\phi(\nu) = \frac{dN}{d\nu} = N \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} e^{-\frac{mc^2}{2kT} \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu_0^2}} \frac{dv_x}{d\nu} = N \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \frac{c}{\nu_0} e^{-\frac{mc^2}{2kT} \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu_0^2}}$$

Quindi l'allargamento è gaussiano con larghezza tipica $\sigma = \sqrt{\frac{kT}{mc^2}} \nu_0$

11 Esercizio: schermatura di Debye

Consegna: Si consideri un gas di particelle ionizzate formate da ioni di carica Zq ed elettroni di carica $-q$ (q è il modulo della carica dell'elettrone, pari a circa $1.6 \cdot 10^{-19}C$). È noto che il gas era originariamente formato di particelle neutre che si sono ionizzate perchè la temperatura del sistema è molto elevata. Si immagina di prendere uno ione positivo, immaginandolo fermo e ci si chiede quale sia il potenziale che questo ione genera in tutto lo spazio, tenendo conto dell'effetto di schermo delle altre particelle.

Soluzione: Prima di scrivere la soluzione, cerchiamo di capire cosa ci aspettiamo da questo problema, quindi facciamo un po' di euristica partendo da considerazioni preliminari.

1. Attorno allo ione si addenseranno particelle con una certa densità di carica risultante, le incognite sono due: V e ρ quindi devo cercare due equazioni che le legano.
2. Le particelle in gioco sono cariche, quindi una delle due equazioni dovrà venire dall'elettromagnetismo e tenere conto in qualche modo di come interagiscono tra loro.
3. E' un gas quindi ho tanti gradi di libertà, è impensabile studiare la posizione esatta di ogni particella, quindi dovrò gestire qualche media macroscopica e usare quello che si è visto di meccanica statistica per gestire tale quantità
4. Le quantità mediate devono essere proprio V e ρ , si pensi a come varia repentinamente il campo elettrico passando da un punto vicino ad uno ione ad uno lontano, quello che ha senso fare è prendere un volumetto con tanti ioni dentro chiedersi quali sono il valore medio di carica e potenziale e poi passare al limite di volumetto infinitesimo.
5. Se sono vicinissimo allo ione che stiamo considerando deve essere $V \sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zq}{r}$ quindi faccio quello che bisogna fare tutte le volte che si conosce un andamento asintotico, fattorizzo il comportamento nella speranza che i conti si semplifichino $V(r) := \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zq}{r} f(r)$ con $\lim_{r \rightarrow 0} f(r) = 1$ e f funzione incognita da determinare.

Forti di queste considerazioni cerchiamo queste due equazioni e ci addentriamo nei conti.

L'equazione che viene dalla termodinamica non può che essere quella che ci dice la probabilità di trovare una particella a distanza r dallo ione, la distribuzione di Boltzmann.

$$P_{-q}(r, \mathbf{p}) d\mathbf{p}^3 dr^3 = e^{(-p^2/2m + qV(\mathbf{r})/kT)} d\mathbf{p}^3 dr^3$$

E' la probabilità (a meno di un fattore di rinormalizzazione che fissiamo poi) di trovare un elettrone, in un volumetto $d\mathbf{r}^3$ centrato attorno ad $\mathbf{r}$ con impulso $\mathbf{p}$, ora a noi dell'impulso dell'elettrone importa molto poco, quindi possiamo integrare via la sua dipendenza da $\mathbf{p}$ visto che le variabili sono separabili in quell'integrale e poi buttare via quel contributo nel futuro fattore di rinormalizzazione.

C'è una seconda considerazione da fare, il gas è ionizzato perchè siamo ad alte temperature quindi possiamo lavorare al primo ordine in $\frac{qV}{kT}$

$$P_{-q}(r) dV = e^{qV(\mathbf{r})/kT} dV \simeq \left(1 + \frac{qV}{kT}\right) dV$$

analogamente per gli ioni

$$P_{Zq}(r) dV = e^{-ZqV(\mathbf{r})/kT} dV \simeq \left(1 - \frac{ZqV}{kT}\right) dV$$

Allora se chiamiamo n_0 la densità media di elettroni e p_0 quella di ioni positivi, considerando che doveva essere neutro in origine sarà $n_0 = Zp_0$ e la densità di carica del sistema sarà

$$\rho = -n_0 q P_{-q} + p_0 Z q P_{Zq} = Z p_0 q \left[1 + \frac{qV}{kT} - 1 + \frac{ZqV}{kT}\right] = \frac{q^2 V}{kT} (n_0 + Z^2 p_0)$$

Che è la prima equazione. Si noti esplicitamente che la costante di normalizzazione di P è stata aggiunta a mano in questo passaggio (per verificarne la correttezza si osservi che i due addendi di densità di carica di elettroni e ioni tendono alla cosa giusta per $V \rightarrow 0$).

La seconda deve venire dall'elettromagnetismo, usiamo il teorema di Gauss su una superficie sferica centrata nella carica puntiforme. Dato che il problema è a simmetria sferica, sappiamo già che $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E(r)\hat{r}$, e possiamo inoltre scrivere il campo elettrico in termini del potenziale elettrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{dV}{dr}\hat{r}$

$$\Phi_{\mathbf{E}}(r) = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0}$$

applicando il teorema di Gauss a due superfici sferiche molto vicine, di raggio r e $r + dr$ possiamo ottenere la cosiddetta equazione di Poisson

$$\begin{aligned}\Phi_{\mathbf{E}}(r + dr) - \Phi_{\mathbf{E}}(r) &= \frac{1}{\epsilon_0} 4\pi \rho(r) r^2 dr \\ \Rightarrow \frac{d}{dr} (4\pi r^2 E(r)) dr &= 4\pi \rho(r) r^2 dr \frac{1}{\epsilon_0} \\ \Rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right) &= -\frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla^2 V &= -\frac{\rho}{\epsilon_0}\end{aligned}$$

Dove l'ultima riga ci serve solo a definire una scrittura compatta di quello che c'è scritto nella riga precedente, ovvero scriviamo $\nabla^2 V := \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{dV}{dr})^1$

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{-q^2 V}{kT \epsilon_0} (n_0 + Z^2 p_0) = -\frac{V}{l^2}$$

Dove è stata definita la lunghezza:

$$\frac{1}{l^2} = \frac{q^2}{\epsilon_0 kT} (n_0 + Z^2 p_0)$$

osservando che il problema è a simmetria radiale $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}$ e ricordando la semplificazione $V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zq}{r} f(r)$ si trova

$$\nabla^2 V = \frac{Zq}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{f'r - f}{r^2} = \frac{Zq}{4\pi\epsilon_0} \frac{f''}{r} = -\frac{Zq}{4\pi\epsilon_0} \frac{f}{rl^2} \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} = -\frac{f}{l^2} \Rightarrow f = e^{-r/l}$$

In conclusione

$$V = \frac{Zq}{r} e^{-r/l}$$

Ossia la carica è schermata esponenzialmente con una lunghezza di schermaggio caratteristica detta **lunghezza di Debye**.

12 Esercizi

1. Calcolare come varia la pressione con l'aumentare dell'altezza, supponendo temperatura costante. Eseguire di nuovo il calcolo supponendo che quando una massa d'aria cambia altezza, non scambi calore con l'esterno. Conoscendo approssimativamente la composizione dell'atmosfera, stimare rozzamente l'altezza di quest'ultima.

¹Questa è effettivamente la scrittura dell'operatore *laplaciano* in sferiche, ma per la nostra trattazione serve solo come scrittura compatta.

2. Il Moto Browniano è il moto casuale di una particella in un gas: essa è sottoposta ad urti continui, viaggia di moto rettilineo uniforme tra un urto e il successivo, e le direzioni sono totalmente casuali. Modellizzare il Moto Browniano in funzione del numero di collisioni su unità di tempo f , e calcolare il valore atteso di R^2 , con R la distanza percorsa dalla particella in Moto Browniano, in funzione di f e di t , il tempo trascorso.
3. Modellizzare il Moto Browniano come una particella sottoposta a una forza di attrito dinamico con coefficiente μ , e a una forza che in media ha direzione casuale, o più precisamente: tale che $\mathbf{x} \cdot \mathbf{F}_\mathbf{x}$, mediato su tempi lunghi, faccia zero. Dimostrare che, se R è la distanza percorsa dalla particella, allora $\langle R^2 \rangle = \frac{6kTt}{\mu}$.
4. Qual è la velocità di deriva degli ioni in un materiale sottoposto a campo elettrico?
5. Qual è la condizione per avere moti convettivi all'interno delle stelle?
6. Due corpi identici hanno una capacità termica dipendente linearmente dalla temperatura:

$$C(T) = \beta T$$

dove β è una costante opportunamente dimensionata. Inizialmente si trovano alle temperature T_1 e T_2 . I due corpi vengono posti in contatto termico. Calcolare la temperatura finale del sistema complessivo all'equilibrio. Calcolare l'equazione di stato per l'entropia (C9.1)

13 Problemi

Problema 13.1 (Maxwell-Boltzmann).

1. Scrivere la distribuzione di Maxwell-Boltzmann propriamente normalizzata $f(v)$ che esprime la probabilità di trovare particelle di massa m con modulo della velocità compresa nell'intervallo $[v, v + dv]$ a una temperatura τ .
2. Qual è la più probabile velocità alla temperatura τ ?
3. Qual è la velocità media?
4. Qual è la velocità quadratica media?
([CN07]:4.13)

Problema 13.2 (Scatola con un buco). Un gas ideale di atomi di densità numerica n a una temperatura assoluta τ è confinato in un contenitore termicamente isolato con un piccolo buco di area A su una delle pareti. Si assuma una distribuzione di Maxwell per gli atomi. La grandezza del buco è molto più piccola della grandezza del contenitore e del percorso libero medio degli atomi.

1. Calcolare il numero di atomi che colpiscono il muro del contenitore su unità di area su unità di tempo (esprimere la risposta in termini della velocità media degli atomi).
2. Qual è il rapporto tra l'energia cinetica media degli atomi che lasciano il contenitore e l'energia cinetica media degli atomi che inizialmente occupano il contenitore? Assumere che non ci sia un flusso che ritorna nel contenitore. Dare un argomento qualitativo e calcolare il rapporto.
3. Quando calore bisogna trasferire dal/al contenitore per mantenere la temperatura del gas costante?

([CN07]:4.14)

Problema 13.3 (Il ciclo Otto). Il ciclo otto è costituito da una contrazione adiabatica $1 \rightarrow 2$, un aumento di pressione isocoro $2 \rightarrow 3$, un'espansione adiabatica $3 \rightarrow 4$ e una diminuzione di pressione isocora $4 \rightarrow 1$.

1. Calcolare l'efficienza di questo ciclo per $\gamma = c_p/c_v = 1.4$ e rapporto di compressione $r = V_i/V_f = 10$.
2. Calcolare il lavoro fatto sul gas nel processo di compressione $1 \rightarrow 2$, assumendo un volume iniziale $V_i = 2 \text{ L}$ e $P_i = 1 \text{ atm}$.

([CN07]:4.31)

In seguito, se vi è tempo, calcolare le efficienze dei cicli Joule ([CN07]:4.32) e Diesel. ([CN07]:4.33)

Problema 13.4 (Joule-Thomson modificato). È presente un contenitore A di volume variabile V , controllato da un pistone che scorre senza attrito, il tutto immerso in un bagno termico di temperatura τ . Questo contenitore è connesso da una pipa con una parete porosa a un altro contenitore B di volume fisso V' . Il contenitore A è inizialmente occupato da un gas ideale di pressione P mentre nel contenitore B è inizialmente fatto il vuoto. Si permette al gas di attraversare la parete porosa, e la pressione sul pistone è mantenuta

al valore costante P . Quando la pressione nel gas raggiunge B , l'esperimento termina. Trascurando qualunque conduzione di calore attraverso la parete porosa, mostrare che la temperatura finale del gas in B è $\tau_1 = (C_p/C_v)\tau$, dove C_p e C_v sono i calori molari a pressione costante e volume costante del gas, rispettivamente.

([CN07]:4.34)

Problema 13.5 (Gas di Van der Waals). Un gas monoatomico obbedisce all'equazione di van der Waals:

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

e ha una capacità termica $C_V = 3N/2$ nel limite $V \rightarrow \infty$

1. Dimostrare, usando le identità termodinamiche e l'equazione di stato, che $(\frac{\partial C_V}{\partial V})_\tau = 0$
2. Usare il risultato precedente per determinare l'entropia del gas di van der Waals, $S(\tau, V)$, a meno di una costante additiva.
3. Calcolare l'energia interna $\epsilon(\tau, V)$, a meno di una costante additiva.
4. Qual è la temperatura finale quando il gas è compresso adiabaticamente da (V_1, τ_1) fino al volume finale V_2 ?
5. Quanto lavoro è fatto in questa compressione?

([CN07]:4.52)

- Problema 13.6** (Entropia di Mescolamento). 1. Un contenitore di 2 litri è diviso a metà: una metà contiene ossigeno a 1 atm, l'altro contiene azoto alla stessa pressione, ed entrambi i gas possono essere considerati ideali. Il sistema non può scambiare calore con l'esterno ed è alla temperatura $T = 293$ K. Si permette ai gas di mescolarsi. La temperatura del sistema cambia nel processo? Se sì, di quanto? L'entropia cambia? Se sì, di quanto?
2. Come cambierebbe il risultato se entrambe le parti contenessero ossigeno?

3. Ora consideriamo una metà del contenitore riempita con molecole diatomiche dell'isotopo dell'ossigeno ^{16}O e l'altra metà riempita con ^{18}O . Come cambia la soluzione?
 ([CN07]:4.54)

Problema 13.7 (Sublimazione dell'Idrogeno nello Spazio Intergalattico). Un grumo di idrogeno molecolare condensato nello spazio intergalattico tenderebbe a sublimare (evaporare) poiché la pressione ambiente dell'idrogeno è molto inferiore alla pressione di vapore. Trovare una stima dell'ordine di grandezza del rate di sublimazione su unità di area a $T = 3\text{ K}$. Il calore latente di sublimazione è $L \approx 450\text{ J/g}$, e la pressione di vapore al punto triplo è $T_t \approx 15\text{ K}$ è $P_t \approx 50\text{ mmHg}$. ($1\text{ atm} \approx 760\text{ mmHg}$) ([CN07]:4.59)

Problema 13.8 (Sistema termodinamico a tre corpi). Si considerino tre corpi di capacità termica C indipendente dalla temperatura, che si trovano all'inizio alle temperature T_1 , T_2 e T_3 . Calcolare la massima temperatura a cui è possibile portare uno dei tre corpi senza fare lavoro sul sistema dall'esterno. ([Cel18]:9.14)

Problema 13.9 (Lavoro estraibile da due corpi: studio grafico). Due corpi di capacità termica costante C si trovano inizialmente alle temperature T_1 e T_2 . Mediante una certa trasformazione termodinamica che non coinvolge altri sistemi termodinamici le temperature vengono portate ai valori finali rispettivamente T_{1f} e T_{2f} . Nel corso della trasformazione il sistema complessivo varia la sua entropia di ΔS e viene estratto un lavoro utile L . Rappresentare nel piano $T_{1f}T_{2f}$ il luogo dei punti accessibili per un fissato valore di ΔS . Sempre sullo stesso diagramma rappresentare il luogo dei punti che corrispondono ad un fissato valore di L . Discutere i casi particolari che corrispondono al massimo lavoro estraibile ed a $L = 0$. ([Cel18]:9.31)

Problema 13.10 (Corpo nero schermato). Un corpo nero sferico di raggio r a una temperatura assoluta T è circondato da un sottile guscio sferico e concentrico di raggio R , nero su entrambi i lati. Mostrare che il fattore di cui lo schermo riduce il rate di raffreddamento del corpo (considerare vuoto lo spazio tra le sfere, senza alcuna perdita dovuta a conduzione di calore) è data dalla seguente espressione:

$$\frac{aR^2}{R^2 + br^2}$$

e trovare i coefficienti numerici a e b . ([Nea10]:1026)

Problema 13.11 (Macchina ad acqua). Una macchina prende come input due flussi uguali di acqua calda e fredda alle temperature T_1 e T_2 rispettivamente. L'unico output è un singolo getto di acqua ad alta velocità. La capacità termica su unità di massa dell'acqua, C , può essere considerata indipendente dalla temperatura. La macchina è in uno stato stazionario e l'energia cinetica dei flussi in entrata può essere ignorata.

1. Qual è la velocità del getto in uscita, in termini di T_1 , T_2 e T , dove T è la temperatura dell'acqua del getto in uscita?
2. Qual è la massima velocità del getto in uscita possibile?

([Nea10]:1036)

Problema 13.12 (Ciclo di Carnot con gas di fotoni). 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 di questo sistema nel piano $P - V$ e calcolarne esplicitamente il rendimento in termini delle sole temperature della sorgente calda e fredda. ([Cel18]:9.5)

Problema 13.13 (Sistema termodinamico a tre corpi). Si considerino tre corpi di capacità termica C indipendente dalla temperatura, che si trovano all'inizio alle temperature T_{1i} , T_{2i} e T_{3i} . Calcolare la massima temperatura a cui è possibile portare uno dei tre corpi senza fare lavoro sul sistema dall'esterno. ([Cel18]:9.14)

Problema 13.14 (Cilindro con gas e molla non lineare). Si ha un cilindro con una sezione mobile, collegata da una molla alla parete opposta. Nel cilindro di sezione S sono contenute n moli di un gas perfetto monoatomico, e la molla che collega il setto mobile al fondo ha lunghezza a riposo nulla ed esercita una forza di richiamo di modulo

$$F = k\ell^\alpha$$

dove ℓ è l'allungamento. Inizialmente il sistema è all'equilibrio, ad una temperatura T_0 , e all'esterno del cilindro c'è il vuoto.

Determinare la legge che lega la pressione del gas al suo volume.

1. Si fornisce al sistema una quantità di calore dQ . Determinare la capacità termica.
2. Calcolare il massimo lavoro che è possibile estrarre dal sistema avendo a disposizione un bagno termico di temperatura T_B e T_0

([Cel18]:9.25)

Problema 13.15 (Raffreddare un corpo, scaldarne un altro). Due corpi di capacità termica costante C sono inizialmente ad una temperatura T_i , e sono collegati mediante una macchina termica ciclica. Si vuole raffreddare il primo dei due corpi ad una temperatura finale $T_1 > T_i$, e si trova che per farlo è necessario fare un lavoro W

1. Supponendo di conoscere W calcolare la temperatura T_2 del secondo corpo.
2. Supponendo che la macchina termica sia reversibile, calcolare $W = W_R$.
3. Se in realtà il lavoro necessario è $W = kW_R$, dove k è una costante data, calcolare la variazione di entropia del sistema. Può accadere che $k < 1$?

([Cel18]:9.28)

Problema 13.16 (Lavoro estraibile da due corpi: studio grafico). Due corpi di capacità termica costante C si trovano inizialmente alle temperature T_1 e T_2 . Mediante una certa trasformazione termodinamica che non coinvolge altri sistemi termodinamici le temperature vengono portate ai valori finali rispettivamente T_{1f} e T_{2f} . Nel corso della trasformazione il sistema complessivo varia la sua entropia di ΔS e viene estratto un lavoro utile W .

Rappresentare nel piano T_{1f} , il luogo dei punti accessibili per un fissato valore di ΔS . Sempre sullo stesso diagramma rappresentare il luogo dei punti che corrispondono ad un fissato valore di W . Discutere i casi particolari che corrispondono al massimo lavoro estraibile ed a $W = 0$ ([Cel18]:9.31)

Soluzioni per le Adiabatiche di Hugoniot

1. Data l'equazione

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{(\gamma + 1)V_1 - (\gamma - 1)V_2}{(\gamma + 1)V_2 - (\gamma - 1)V_1}$$

è chiaro che se si ha la stessa pressione P (o densità) ai due lati del fronte d'onda, si ha anche la stessa densità ρ (o pressione). Quindi si ha la stessa velocità ($\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$), e la stessa densità volumica di energia $U_m = PV_m$. In pratica non vi è alcuna discontinuità, e quindi il fronte d'onda in realtà è assente.

2. Scrivendo l'equazione dell'Adiabatica di Hugoniot come

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{(\gamma + 1) - (\gamma - 1)(V_2/V_1)}{(\gamma + 1)(V_2/V_1) - (\gamma - 1)}$$

si riconosce che ha la forma $y = \frac{Ax+B}{Cx+D}$, il cui grafico è formato da due rami di iperbole disgiunti. Ovviamente bisogna prendere solo il ramo in cui il rapporto tra i volumi non è mai negativo (per motivi fisici), e si può facilmente vedere come questo sia quello convesso.

Intersecando questa funzione convessa con una retta, posso trovare solo due punti nel piano $P - V$, che rappresentano i valori di P e V_m ai due lati del fronte d'onda.

3. $P_2/P_1 = +\infty$ quando $(\gamma + 1)V_2 = (\gamma - 1)V_1$.

4. Tecnicamente nel punto in cui si incrociano l'Adiabatica reversibile e l'Adiabatica di Hugoniot, la pendenza è la stessa (come vedremo le due curve coincidono fino al secondo ordine incluso). Come vedremo nel punto successivo, al terzo ordine l'Adiabatica di Hugoniot ha pendenza maggiore (la sua entropia è maggiore) e poi continua a restare sotto al grafico dell'Adiabatica reversibile (se lo riattraversasse, la sua entropia all'avanzare dell'onda d'urto diventerebbe minore dell'entropia iniziale).

5. Si usi $V_1 = V$, $V_2 = V + dV$, $P_1 = P$, $P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma + dP$, dove dP caratterizza la deviazione da un'adiabatica reversibile, in cui $PV^\gamma = \text{costante}$ e $dP = 0$. Otteniamo dunque:

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_1} &= \frac{(\gamma + 1)V_1 - (\gamma - 1)V_2}{(\gamma + 1)V_2 - (\gamma - 1)V_1} \\ 1 + \frac{dP}{P} &= \frac{(\gamma + 1) - (\gamma - 1)(1 + dV/V)}{(\gamma + 1)(1 + dV/V) - (\gamma - 1)} \\ 1 + \frac{dP}{P} &= \frac{2 - (\gamma - 1)dV/V}{2 + (\gamma + 1)dV/V} \end{aligned}$$

Espandendo al terz'ordine in dV/V :

$$1 + \frac{dP}{P} = 1 - \gamma \frac{dV}{V} + \frac{\gamma(\gamma + 1)}{2} \left(\frac{dV}{V}\right)^2 - \frac{\gamma(\gamma + 1)^2}{4} \left(\frac{dV}{V}\right)^3 + o\left(\left(\frac{dV}{V}\right)^3\right)$$

Invece in un'adiabatica reversibile si ha:

$$1 + \frac{dP}{P} = \left(1 + \frac{dV}{V}\right)^{-\gamma}$$

$$1 + \frac{dP}{P} = 1 - \gamma \frac{dV}{V} + \frac{\gamma(\gamma + 1)}{2} \left(\frac{dV}{V} \right)^2 - \frac{\gamma(\gamma + 1)(\gamma + 2)}{6} \left(\frac{dV}{V} \right)^3 + o \left(\left(\frac{dV}{V} \right)^3 \right)$$

Come si può notare, il terzo ordine è il primo a non coincidere; e aumentando dV , dP diminuisce più in fretta con l'adiabatica di Hugoniot.

Riferimenti bibliografici

- [Cel18] Giancarlo Cella. *Un esercizio al giorno*. 2018. Reperibile [qui](#).
- [CN07] Sydney B. Cahn and Boris E. Nadgorny. *A Guide to Physics Problems: Part 1: Mechanics, Relativity, and Electrodynamics*. Springer, 2007.
- [Nea10] James Nearing. *Mathematical Tools for Physics (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, 2010.