

Questa parte delle lezioni segue il libro Statistical Mechanics di Huang

1 Introduzione

Nella seconda parte del corso discuteremo come la fisica ha affrontato il problema della descrizione del comportamento collettivo della materia, a partire dalle idee introdotte agli albori della meccanica statistica. Oggi queste idee trovano applicazione in svariati campi dove grandi numeri di "attori" interagiscono tra loro, in Biologia, in Scienze Sociali, in Economia. La meccanica statistica nasce e resta fortemente legata alla termodinamica, una teoria fenomenologica della materia che deriva i suoi assiomi direttamente dagli esperimenti. Iniziamo quindi con un breve ripasso dei concetti base della termodinamica.

La seguente è una lista di alcuni concetti/definizioni utilizzati in termodinamica.

- a) Per sistema termodinamico si intende qualsiasi sistema macroscopico.
- b) I parametri termodinamici sono grandezze macroscopiche misurabili come la pressione P , il volume V , la temperatura T , e il campo magnetico H . Essi sono definiti sperimentalmente.
- (c) Uno stato termodinamico è specificato da tutti i valori dei parametri termodinamici necessari.
- d) L'equilibrio termodinamico esiste quando lo stato termodinamico del sistema non cambia nel tempo.
- (e) L'equazione di stato è una relazione funzionale tra i parametri termodinamici quando il sistema è nello stato di equilibrio. Se P, V e T sono i parametri termodinamici del sistema, l'equazione di stato prende la forma

$$f(P, V, T) = 0$$

che riduce il numero di variabili indipendenti del sistema da tre a due. La funzione f si suppone che sia data come specifica del sistema. È consuetudine rappresentare lo stato di un sistema con un punto nello spazio tridimensionale $P-V-T$. La equazione di stato definisce quindi una superficie in questo spazio. Qualsiasi punto che giace su questa superficie rappresenta uno stato in equilibrio. In termodinamica per stato si intende automaticamente uno stato in equilibrio se non diversamente specificato.

- (f) Una trasformazione termodinamica è un cambiamento di stato. Se lo stato iniziale è uno stato di equilibrio, la trasformazione può essere realizzata solo da cambiamenti delle condizioni esterne. La trasformazione è quasi-statica se le condizioni esterne

cambiano così lentamente che a qualsiasi momento il sistema è approssimativamente in equilibrio. È reversibile se la trasformazione può ripercorrere la sua storia. Una trasformazione reversibile è quasi-statica, ma l'inverso non è necessariamente vero. Per esempio, un gas che si espande liberamente in successivi elementi di volume infinitesimale subisce una trasformazione quasi statica ma non reversibile.

- (g) Il diagramma P-V di un sistema è la proiezione della superficie della equazione di stato sul piano P-V. Ogni punto del diagramma P-V rappresenta quindi uno stato di equilibrio. Una trasformazione reversibile è un percorso continuo sul diagramma P-V. Trasformazioni reversibili specifiche danno origine a percorsi con nomi specifici, come ad esempio isoterme, adiabatiche, isocore eccetera. Una trasformazione non reversibile non può essere rappresentata in modo continuo nello spazio $P - V - T$.
- h) Il concetto di lavoro è ripreso dalla meccanica. Ad esempio, per un sistema i cui parametri sono P, V e T , il lavoro dW svolto da un sistema in una trasformazione infinitesimale in cui il volume aumenta di dV è dato da $dW = PdV$
- (i) Il calore è ciò che viene assorbito da un sistema omogeneo se la sua temperatura aumenta in assenza di lavoro. Se ΔQ è una piccola quantità di calore assorbito, e ΔT è il piccolo cambiamento di temperatura che accompagna l'assorbimento di calore, la capacità termica C è definita da $\Delta Q = C\Delta T$. La capacità termica dipende dalla natura dettagliata del sistema. La capacità termica dipende dalla trasformazione termodinamica. Le capacità termiche comunemente considerate sono C_V e C_P , che corrispondono rispettivamente a trasformazioni con costante V e P . Le capacità termiche per unità di massa o per mole di una sostanza sono chiamate calori specifici.
- (j) Un serbatoio di calore, o semplicemente un serbatoio, è un sistema di dimensioni tali che il guadagno o la perdita di una quantità finita di calore non ne modifica la temperatura.
- k) Un sistema è isolato termicamente se non è possibile alcuno scambio termico tra essa e il mondo esterno. L'isolamento termico può essere raggiunto confinando il sistema con un muro adiabatico. Si chiama trasformazione adiabatica qualsiasi trasformazione che può essere compiuta senza violare l'isolamento termico.
- (l) Una quantità termodinamica è detta estensiva se è proporzionale alla quantità di sostanza nel sistema in esame ed è detta intensiva se è indipendente dalla quantità di sostanza del sistema in esame. È un fatto empirico importante che con una buona approssimazione le quantità termodinamiche possono essere estensive o intensive.
- (m) Il gas ideale è un importante sistema termodinamico idealizzato. Sperimentalmente tutti i gas si comportano in modo universale quando sono sufficientemente diluiti. Il gas ideale è l'idealizzazione di questo comportamento limite. I parametri

per un gas ideale sono la pressione P , il volume V , la temperatura T , e il numero di molecole N . L'equazione di stato, a temperatura costante, è data dalla legge di Boyle

$$\frac{PV}{N} = \text{costante}$$

Il valore della costante dipende dalla scala sperimentale di temperatura utilizzata.

- (n) L'equazione di stato di un gas ideale definisce una scala di temperature. La temperatura ideale del gas T è definita da

$$PV = Nk_B T$$

dove $k_B = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/grado e' la costante di Boltzmann. Il suo valore è determinato dalla scelta della scala di temperatura. Questa scala ha un carattere universale in quanto il gas ideale ha un di per se un carattere universale. L'origine $T = 0$ è scelta arbitrariamente. Più tardi vediamo che in realtà ha un significato assoluto chiarito dalla seconda legge della termodinamica.

2 Definizione della temperatura

Per costruire la scala di temperatura ideale del gas possiamo procedere come segue. Misurare PV/Nk_B di un gas ideale alla temperatura alla quale l'acqua bolle e a quella in cui l'acqua congela. Tracciare questi due punti e tracciare una linea retta attraverso di loro. L'intercetta di questa linea con l'ascissa è scelta come origine della scala. Gli intervalli della scala di temperatura sono scelti in modo tale che ci sono 100 divisioni uguali tra i punti di ebollizione e di congelamento dell'acqua. La scala risultante è la scala Kelvin (K). Per utilizzare la scala, portare qualsiasi cosa il cui valore della temperatura deve essere misurata a contatto termico con un gas ideale (ad esempio, elio a densità sufficientemente bassa), misurare PV/Nk e leggere il valore di PV/Nk del gas ideale. Una forma equivalente dell'equazione dello stato di un ideale il gas

$$PV = nRT$$

dove n è il numero di moli del gas e R è la costante di gas $R = 8.315$ joule/deg = 1.986 cal/deg. Il suo valore deriva dal valore della costante di Boltzmann e di Avogadro ($N_A = 6.023 \times 10^{23}$ atomi/mol) La maggior parte di questi concetti sono compresi correttamente solo in termini molecolari. Qui dobbiamo accontentarci di definizioni empiriche.

Di seguito si introducono leggi termodinamiche, che possono essere considerate come assiomi matematici che definiscono un modello matematico. E' possibile dedurre conseguenze rigorose di questi assiomi, ma è importante ricordare che questo non corrisponde rigorosamente al mondo fisico, in quanto ignora la struttura atomica della materia, e quindi

inevitabilmente fallirà nel dominio atomico. Nel dominio macroscopico, tuttavia, la termodinamica è potente e utile. Essa consente di trarre conclusioni piuttosto precise e di ampia portata. Questo potere deriva da assunzioni (come la assunzione che l'equazione di stato è una funzione regolare) e da tre leggi termodinamiche, che a prima vista sembrano semplici e ingenue, ma che sono invece enormemente restrittive.

3 La prima legge della termodinamica: L' energia si conserva

In una trasformazione termodinamica arbitraria lasciate che ΔQ indichi la quantità netta di calore assorbito dal sistema e ΔW la quantità netta di lavoro svolto dal sistema. La prima legge della termodinamica afferma che la quantità ΔU , definita da

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

è la stessa per tutte le trasformazioni che portano da un dato stato iniziale ad un dato stato finale. Questo definisce immediatamente una funzione di stato U , chiamata energia interna. Il suo valore per qualsiasi stato può essere trovato come segue. Scegliamo uno stato fisso arbitrario come riferimento. Quindi l'energia interna di qualsiasi stato è $\Delta Q - \Delta W$ in qualsiasi trasformazione che porta dallo stato di riferimento allo stato in questione. U è definita a meno di una costante additiva arbitraria. Empiricamente U è una quantità estensiva. Questo deriva dalla proprietà delle forze molecolari, vale a dire, che l'energia di una sostanza è raddoppiata se la sua massa è raddoppiata. Il fondamento sperimentale della prima legge è la dimostrazione di Joule della equivalenza tra calore ed energia meccanica: la fattibilità della conversione del lavoro meccanico completamente in calore. L'inclusione del calore come forma di energia porta naturalmente all'inclusione del calore nella legge di conservazione di energia. La prima legge è proprio questa affermazione. In una trasformazione infinitesimale, la prima legge si riduce all'affermazione che il differenziale

$$dU = dQ - dW$$

è esatto. Cioè, esiste una funzione U il cui differenziale è dU . Equivalentemente, l'integrale $\int dU$ è indipendente dal percorso di integrazione e dipende solo dai limiti dell'integrazione. Questa proprietà ovviamente non è condivisa da dQ o dW .

Dato un differenziale della forma $df = g(A, B)dA + h(A, B)dB$, la condizione che df sia esatto si esprime come $dg/dB = dh/dA$. Esploriamo un po' le conseguenze dell'esattezza di dU . Si consideri un sistema i cui parametri sono P, V e T . Una qualsiasi coppia di questi tre parametri può essere scelta come indipendente specificando completamente lo stato del sistema. L'altro parametro è poi determinato dall'equazione di stato. Possiamo, ad esempio, considerare $U = U(P, V)$. Dunque

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV$$

Il requisito dell'esattezza di dU porta immediatamente al risultato.

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \right]_P = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \right]_V$$

Le seguenti equazioni, che esprimono il calore assorbito da un sistema nel corso di un infinitesimali trasformazioni reversibili (in cui $dW = PdV$), sono facilmente ottenute scrivendo $dQ = dU + dW$ e scegliendo successivamente come variabili indipendenti le coppie (P, V) , (P, T) , e (V, T) :

$$\begin{aligned} dQ &= PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV \\ dQ &= PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT = P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT = \\ &= \left[P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \right] dT \\ dQ &= PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \end{aligned}$$

Chiamate equazioni dQ , queste sono di scarsa utilità pratica nella loro forma attuale, perché le derivati parziali che appaiono sono solitamente sconosciute ed inaccessibili alla misurazione diretta. Si trasformeranno in forme più utili quando avremo discusso la seconda legge della termodinamica.

Si può dedurre immediatamente dalle equazioni dQ che

$$\begin{aligned} C_V &\equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ C_P &\equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

dove $H = U + PV$ è chiamata entalpia del sistema.

4 La seconda legge della termodinamica

Per esperienza sappiamo che ci sono processi che soddisfano la legge di conservazione dell'energia, ma non si verifica mai. Ad esempio, un pezzo di pietra appoggiato sul pavimento non si è mai visto raffreddarsi spontaneamente e sollevarsi fino al soffitto, trasformando così l'energia termica ceduta in energia potenziale. Lo scopo della seconda legge della termodinamica è quella di incorporare tali fatti sperimentali in una formulazione termodinamica. Il suo fondamento sperimentale è il buon senso, come segue dalle due equivalenti formulazioni della seconda legge:

Formulazione di Kelvin: Non esiste alcuna trasformazione termodinamica la cui unico effetto è quello di estrarre una quantità di calore da un determinato serbatoio di calore e di trasformarlo interamente in lavoro.

Formulazione di Clausius: Non esiste alcuna trasformazione termodinamica il cui effetto unico è quello di estrarre una quantità di calore da un serbatoio più freddo e di trasferirlo ad un serbatoio più caldo.

In entrambe le affermazioni la parola chiave è "unico". Un esempio è sufficiente per illustrare il punto. Se un gas ideale viene espanso in modo reversibile e isotermico, il lavoro è fatto dal gas. Poiché $\Delta U = 0$ in questo processo, il lavoro svolto è uguale al calore assorbito dal gas durante l'espansione. Quindi una certa quantità di calore è convertito interamente in lavoro. Questo non è l'unico effetto della trasformazione, tuttavia, perché il gas occupa un volume maggiore allo stato finale. Questo processo è consentito dalla seconda legge. La formulazione di Kelvin e la formulazione di Clausius sono equivalenti. E' possibile dimostrare che, se la formulazione di Kelvin è falsa, la formulazione di Clausius e' anche essa falsa e viceversa.

5 L' entropia

La seconda legge della termodinamica ci permette di definire una funzione di stato S , chiamata entropia. Questa funzione soddisfa il seguente teorema (di Clausius), che offre una ulteriore definizione della seconda legge della termodinamica

In qualsiasi trasformazione ciclica durante la quale la temperatura e' definita, vale la seguente disuguaglianza:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

dove l'integrale si estende su un ciclo della trasformazione. Il segno $=$ vale se la trasformazione ciclica è reversibile.

Per definire S scegliamo come stato di riferimento uno stato fisso arbitrario O . L'entropia $S(A)$ per qualsiasi stato A è definita da

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

dove il percorso di integrazione è un qualsiasi percorso reversibile che unisce O ad A . L'entropia è così definita a meno di una costante additiva arbitraria. La differenza di entropia tra due stati, tuttavia, è completamente definita:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

dove il percorso di integrazione è un qualsiasi percorso reversibile che unisce B ad A. Segue da questa formula che in ogni trasformazione reversibile infinitesimale il cambiamento in S è dato da

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

che è un differenziale esatto.

Notiamo le seguenti proprietà dell'entropia:

- (a) Per una trasformazione arbitraria,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

L'uguaglianza vale se la trasformazione è reversibile.

- b) l'entropia di un sistema isolato termicamente non diminuisce mai.

Prova Un sistema isolato termicamente non può scambiare calore con l'esterno. Quindi $dQ = 0$ per ogni trasformazione. Dalle precedenti considerazioni possiamo scrivere

$$S(B) - S(A) > 0$$

L'uguaglianza vale se la trasformazione è reversibile. Una conseguenza immediata di ciò è che, per un sistema isolato termicamente, lo stato di equilibrio è lo stato di massima entropia coerente con i vincoli esterni.

Per un'interpretazione fisica dell'entropia, consideriamo il seguente esempio

Una mole di gas ideale si espande isotermicamente dal volume V_1 a V_2 mediante due percorsi: Espansione isotermica reversibile ed espansione libera irreversibile.

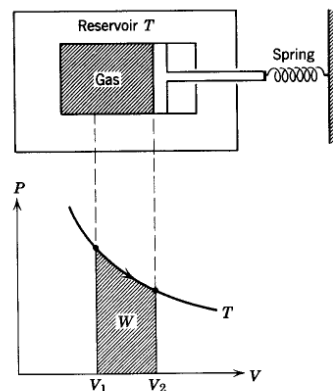


Fig. 1.8 Reversible isothermal expansion of an ideal gas.

Calcoliamo il cambiamento di entropia del gas e dell'ambiente esterno nel processo di espansione isoterma reversibile illustrato in Fig. 5. Nel diagramma $P - V$ sono rappresentati gli stati del gas. Poiché il gas è ideale, $U = U(T)$. Quindi $\Delta U = 0$. La quantità di calore assorbita è uguale al lavoro svolto, che è l'area ombreggiata nel diagramma $P - V$:

$$\Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Quindi,

$$\Delta S_{gas} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Il serbatoio fornisce la quantità di calore $-\Delta Q$. Quindi,

$$\Delta S_{reservoir} = -\frac{\Delta Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La variazione dell'entropia dell'intero sistema (gas+reservoir) è pari a zero.

Una quantità di lavoro

$$W = \Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

è ora immagazzinato nella molla collegata al pistone. Questo può essere utilizzato per comprimere la gas, invertendo la trasformazione.

Espansione libera. Questo processo è illustrato nella Fig. 1.3. Gli stati iniziale e finale sono gli stessi dell'espansione isoterma reversibile. Pertanto, ΔS_{gas} è la stessa perché S è una funzione di stato. Quindi

$$\Delta S_{gas} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Dal momento che il serbatoio non fornisce calore, abbiamo

$$\Delta S_{reservoir} = 0$$

che porta ad un aumento dell'entropia dell'intero sistema gas più serbatoio: Rispetto al caso precedente, una quantità di energia utile $W = T\Delta S_{totale}$ è "sprecata", perché avrebbe potuto essere estratta espandendo il gas in modo reversibile. Questo esempio illustra il fatto che l'irreversibilità è generalmente "dispendiosa", ed è caratterizzato da un aumento dell'entropia del sistema totale in esame. Per questo motivo l'entropia di uno stato può essere vista come una misura della indisponibilità di energia utile.

Potremmo indulgere nel seguente pensiero. L'entropia dell'intero universo, che è un sistema isolato come esiste, non può mai diminuire. Inoltre, abbiamo ampie prove, semplicemente guardandosi intorno a noi, che l'universo non è in equilibrio e che la maggior parte dei cambiamenti sono irreversibili. Ne consegue che l'entropia di l'universo aumenta costantemente, e condurrà inesorabilmente ad una "morte termica" di l'universo, uno stato di massima entropia.

Facciamo pero' osservare che la seconda legge della termodinamica non può essere una rigorosa legge di natura. Il nostro universo è governato da leggi molecolari, la cui invarianza nel tempo nega l'esistenza di qualsiasi fenomeno naturale che distingue tra passato e futuro. In che senso e in che misura dunque è la seconda legge della termodinamica corretta? La risposta e' che la seconda legge di termodinamica è corretta "in media", e che nei fenomeni macroscopici le deviazioni da questa legge sono così rare che, a tutti gli effetti pratici, non si verificano mai.

6 Conseguenze della seconda legge

Partiamo da una delle espressioni per $dQ = TdS$ trovate precedentemente (con S funzione di T e V)

$$TdS = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV + C_V dT$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

poiche' dS e' un differenziale esatto le derivate miste devono coincidere e dunque

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \frac{C_V}{T} = -\frac{1}{T^2} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \frac{C_V}{T} = -\frac{1}{T^2} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

e poiche' (visto che anche dU e' un differenziale esatto)

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \frac{C_V}{T}$$

troviamo

$$\frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

Questa espressione mostra che nel modello di gas ideale, per il quale $PV = Nk_B T$, l'energia interna e' solo funzione di T . Infatti in questo caso $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = Nk_B/V$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = P - P = 0$. Se adesso torniamo alla equazione iniziale per dS e sostituiamo il lato sinistro abbiamo

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV \quad \rightarrow \quad TdS = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV$$

Se ripetiamo calcoli simili partendo da $S(T, P)$ avremmo trovato

$$dS = C_P dT - T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Ricordiamo ora alcune proprietà delle funzioni continue di più variabili, specificamente il caso di una funzione $f(x, y, z) = 0$. Sia w una funzione di una coppia tra x, y e z . Si può dimostrare che

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_w &= \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_w \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z &= 1 \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y &= -1 \quad (\text{chain relation}) \end{aligned}$$

L'uso di queste espressioni consente, dopo aver definito le seguenti quantità sperimentalmente misurabili

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{coefficiente di espansione termica})$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{compressibilità isoterma})$$

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (\text{compressibilità adiabatica})$$

di scrivere, tra l'altro

$$TdS = C_V dT + \frac{\alpha T}{k_T} dV$$

$$TdS = C_P dT - \alpha TV dP$$

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{k_T}$$

7 Potenziali Termodinamici

Introduciamo due funzioni di stato ausiliarie, l'energia libera di Helmholtz A e il potenziale termodinamico di Gibbs G (o energia libera di Gibbs). Sono definiti come segue:

$$A = U - TS$$

e

$$G = A + PV$$

Sono utili nel determinare lo stato di equilibrio di un sistema che non è isolato. Discutiamo separatamente i loro significati. Il significato fisico dell'energia libera A è fornito dal fatto che in una trasformazione isoterma il cambiamento dell'energia libera è il negativo del massimo lavoro possibile svolto dal sistema. Per vedere questo, lascia che un sistema subisca una trasformazione isoterma arbitraria dallo stato A allo stato B. Abbiamo dalla seconda legge

$$\oint_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

visto che ci stiamo muovendo lungo una isoterma. Sostituendo la prima legge della termodinamica $dU = dQ - dW$,

$$\Delta U + W \leq T\Delta S \quad \rightarrow \quad W \leq -\Delta U + T\Delta S = -\Delta A$$

Da qui impariamo che, in equilibrio, quando non c'è lavoro fatto dal sistema

$$\Delta A \leq 0$$

cioè che un sistema a V a T costante in equilibrio è nel minimo della sua energia libera di Helmholtz.

Inoltre,

$$dA = dU - dTS = dQ - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$$

da cui si trovano alcune delle così dette relazioni di Maxwell

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

La conoscenza della funzione A ci dà dunque accesso a P ed a S .

7.1 Esempio:

Come esempio del principio di minimizzazione dell'energia libera, considerare un gas in un cilindro mantenuto a temperatura costante. Un pistone scorrevole divide il volume totale V in due parti V_1 e V_2 , in cui le pressioni sono rispettivamente P_1 e P_2 . Se il pistone viene rilasciato e lasciato scorrere liberamente, qual è la sua posizione di equilibrio? Per il principio appena enunciato la posizione del pistone deve ridurre al minimo la libera l'energia dell'intero sistema. Supponiamo che l'equilibrio sia stato stabilito. Un leggero cambiamento nella posizione del pistone non dovrebbe cambiare l'energia libera, visto che A è al minimo. Cioè, $\delta A = 0$. Ora A è una funzione di V_1 , V_2 e T . Quindi

$$0 = \delta A = \left(\frac{\partial A}{\partial V_1} \right)_T dV_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial V_2} \right)_T dV_2$$

Poiché $V_1 + V_2 = V$, $dV_1 = -dV_2$ e dunque

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V_1} \right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V_2} \right)_T$$

che altro non è

$$P_1 = P_2$$

8 Trasformazioni a T e P costanti

Per un sistema mantenuto a temperatura e pressione costanti il potenziale di Gibbs non aumenta mai. Dunque per un sistema mantenuto a T e P costanti lo stato di l'equilibrio è lo stato in cui il potenziale di Gibbs è minimo.

Infatti, se T è mantenuta costante, allora in qualsiasi trasformazione come abbiamo visto precedentemente

$$W \leq -\Delta A$$

A pressione costante $W = P\Delta V$. Abbiamo quindi

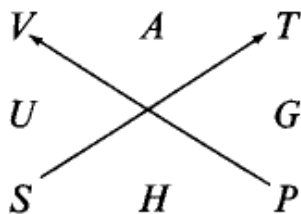
$$P\Delta V + \Delta A \leq 0 \quad \rightarrow \quad \Delta G \leq 0$$

Inoltre, in una trasformazione infinitesimale reversibile

$$dG = d(A + PV) = dA + PdV + VdP = -PdV - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP$$

Da questo si ottengono immediatamente altre relazioni di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$



Tutte le relazioni di Maxwell possono essere memorizzate a partire dal seguente diagramma

Le funzioni A, G, H, U sono affiancate dai loro rispettivi argomenti naturali. Per esempio, $A = A(V, T)$. La derivata rispetto ad un argomento, con l'altro tenuto fisso, può essere trovata percorrendo una linea diagonale, con o contro la direzione della freccia. Andando contro la freccia si ottiene un segno meno; per esempio, $(\partial A / \partial T)_V = -S$, $(\partial A / \partial V)_T = -P$.

9 La terza legge della termodinamica

La seconda legge della termodinamica ci permette di definire l'entropia di una sostanza a meno di una costante additiva arbitraria. La definizione dell'entropia dipende dall'esistenza di una trasformazione reversibile che collega arbitrariamente lo stato di riferimento scelto O allo stato A in esame. Tale trasformazione reversibile esiste sempre se sia O che A giacciono sulla superficie definita dell'equazione di stato. Se consideriamo due diverse sostanze, o fasi metastabili della stessa sostanza, l'equazione di stato può consistere di superfici disgiunte. In questi casi il tipo di percorso reversibile di cui abbiamo parlato non esiste. Pertanto, la seconda legge non determina in modo univoco la differenza tra la entropia di due stati A e B , se A si riferisce ad una sostanza e B ad un'altra. Nel 1905 Nernst ha fornito una regola per risolvere questa ambiguità. Questa regola è stata da allora chiamata la terza legge della termodinamica. Essa afferma: L'entropia di un sistema allo zero assoluto è una costante universale, che può essere considerato pari a zero.

La generalità di questa affermazione risiede nel fatto che (a) si riferisce a qualsiasi sistema e che (b) afferma che $S = 0$ a $T = 0$, indipendentemente dai valori di qualsiasi altro parametro di cui S può essere funzione. È ovvio che la terza legge rende unica l'entropia di qualsiasi stato di qualsiasi sistema. La terza legge implica immediatamente che qualsiasi capacità termica di un sistema deve annullarsi allo zero assoluto. Indichiamo con R un qualsiasi percorso reversibile che collega lo stato allo zero assoluto allo stato A , di cui vogliamo calcolare l'entropia. Indichiamo $C_R(T)$ come la capacità termica del sistema lungo il percorso R . Per la seconda legge della termodinamica

$$S(A) = \int_0^{T_A} C_R(T) \frac{dT}{T}$$

Espandiamo $C_R(T)$ in serie di Taylor intorno allo zero. Dobbiamo concludere che se T_A tende a zero, e' necessario che il primo termine della espansione sia nullo per cui

$$C_R(T) \rightarrow 0 \quad T \rightarrow 0$$

In particolare, C_R può essere C_V o C_P . La predizione precedente è sperimentalmente verificata per tutte le sostanze finora esaminate. Una conseguenza meno ovvia della terza legge è che allo zero assoluto il coefficiente di dilatazione termica di qualsiasi sostanza si annulla

$$\alpha(T) \rightarrow 0 \quad T \rightarrow 0$$