# Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione: 27 aprile 2024

## Indice

1	Sistemi Termodinamici						
	1.2	Lezione #2 $\ldots$					
		1.2.2	Dilatazione termica	3			
	1.4 Lezione #4 $\ldots$						
		1.4.2	Teoria cinetica dei gas	5			
<b>2</b>	Prir	no Pri	ncipio della Termodinamica	11			
	2.1	Lezione #5 $\ldots$					
		2.1.1	Primo Principio della Termodinamica	11			
		2.1.2	Equazioni differenziali del I PTD	15			
	2.2	2 Lezione $\#6$					
		2.2.1	Trasmissione del Calore: Conduzione $\ . \ . \ . \ . \ .$	18			
	2.3	3 Lezione #7 $\ldots$					
		2.3.3	Relazione generale tra $c_p \in c_V$ , Relazione di Mayer per i gas perfetti	20			
3	Secondo Principio della Termodinamica 2						
	3.2	Lezion	e #10	24			
		3.2.3	Climatizzatori	24			
		3.2.4	Ciclo Stirling	26			
	3.3	Lezione #11 $\ldots$					
		3.3.2	Teorema di Clausius	30			
	3.5	Lezione #13 $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$					
		3.5.2	Energia Interna ed Entropia dei Sistemi Idrostatici	32			
		3.5.3	Enunciato di Caratheodory (1909) e Curve Isoentropiche	40			

	3.6	Lezior	$ne \# 14 \dots $		
		3.6.1	Trasformazioni Irreversibili		
		3.6.2	Trasformazioni Adiabatiche Irreversibili 49		
		3.6.3	Esempi 3.9 e successivo 3.12 del Focardi 51		
	3.7	Lezior	ne $\#15 \ldots 53$		
		3.7.1	Potenziali Termodinamici		
	3.8	Lezior	ne $\#16 \ldots 60$		
		3.8.1	Microstati e macrostati, Entropia di Boltzman $\ldots$ . 60		
		3.8.2	Equilibrio termico e temperatura		
		3.8.3	Entropia e probabilità: La <i>fine</i> di un <i>Principio</i> 68		
		3.8.4	Terzo Principio della Termodinamica (Enunciato di Nerst- Simon)		
		3.8.5	Interdipendenza tra l'Energia Interna e l'EoS dei Sistemi Idrostatici		
4	Ele	menti	di Meccanica dei Fluidi 76		
	4.2	Lezior	ne $\#18$		
		4.2.4	Equazione di Continuitià		
	4.3	Lezior	ne #19 $\ldots$ $\ldots$ $.$ 78		
		4.3.2	Viscosità e Legge di Poiseuille		
		4.3.4	Resistenza del Mezzo		
<b>5</b>	Oscillazioni e Onde 84				
	5.1	Lezior	$ne \# 20 \dots $		
		5.1.1	Fenomeni Ondulatori		
		5.1.2	Onde Trasversali su una corda elastica		
		5.1.3	Onde Sonore (Longitudinali) nei fluidi		
		5.1.4	Onde Elastiche nei solidi		
	5.2	Lezior	$ne \# 21 \dots $		
		5.2.1	Equazione Differenziale delle Onde		
		522	Oscillazioni Armoniche (monocromatiche) 92		
		0.2.2			
		5.2.2	Intensità di un'onda (su una corda)		
		5.2.3 5.2.4	Intensità di un'onda (su una corda)       93         Flusso di Calore       95		
	5.3	5.2.3 5.2.4 Lezior	Intensità di un'onda (su una corda)93Flusso di Calore95ne $\#22$ 97		
	5.3	5.2.3 5.2.4 Lezior 5.3.1	Intensità di un'onda (su una corda)93Flusso di Calore95 $me \#22$ 97Sovrapposizione delle Onde97		
	5.3	5.2.2 5.2.3 5.2.4 Lezior 5.3.1 5.3.2	Intensità di un'onda (su una corda)93Flusso di Calore95 $me \# 22$ 97Sovrapposizione delle Onde97Interferenza98		
	5.3	5.2.2 5.2.3 5.2.4 Lezior 5.3.1 5.3.2 5.3.3	Intensità di un'onda (su una corda)93Flusso di Calore95ne $#22$ 97Sovrapposizione delle Onde97Interferenza98Onde Stazionarie100		
	5.3	5.2.3 5.2.4 Lezior 5.3.1 5.3.2 5.3.3 5.3.4	Intensità di un'onda (su una corda)93Flusso di Calore95ne $#22$ 97Sovrapposizione delle Onde97Interferenza98Onde Stazionarie100Battimenti e Velocità di Gruppo101		

### 1 Sistemi Termodinamici

#### 1.2 Lezione #2

#### 1.2.2 Dilatazione termica

Abbiamo osservato **sperimentalmente** che nel caso di un corpo che abbia una sola dimensione apprezzabile vale la seguente relazione

$$\Delta l = \lambda l \Delta T \; ,$$

da cui, differenziando, si giunge a determinare la quantità  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \;,$$

 $con \lambda = coefficiente di dilatazione (termica) lineare a pressione costante.$ 

Per sistemi tridimensionali si definisce, analogamente a quanto visto per il caso lineare, un coefficiente di dilatazione cubica (a pressione costante)  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \;,$$

da cui integrando si ottiene  $\Delta V = \alpha V \Delta T$ . Possiamo ora trovare una relazione che lega la variazione finita di volume  $\Delta V$  alla corrispondente variazione di temperatura  $\Delta T$ :

$$V + \Delta V = (l_x + \Delta l_x)(l_y + \Delta l_y)(l_z + \Delta l_z)$$
  
=  $(l_x + \lambda l_x \Delta T)(l_y + \lambda l_y \Delta T)(l_z + \lambda l_z \Delta T)$   
=  $l_x l_y l_z (1 + \lambda \Delta T)^3$   
=  $V(1 + \lambda \Delta T)^3$ 

Nell'ipotesi che le dilatazioni lineari siano piccole ( $\lambda \Delta T \ll 1$ ) possiamo applicare l'approssimazione matematica  $(1 + x)^{\gamma} \simeq 1 + \gamma x$ , per cui

$$V + \Delta V \simeq V(1 + 3\lambda\Delta T)$$

e quindi

$$\alpha \simeq 3\lambda$$
 .

In generale per un sistema idrostatico possiamo descrivere il volume in funzione della pressione e della temperatura V = V(p, T). Sviluppando in serie di Taylor ed arrestandosi al primo ordine<sup>1</sup>, risulta

$$V \simeq V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p_0} \left(T - T_0\right) + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T_0} \left(p - p_0\right)$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>questa approssimazione vale in particolar modo per i liquidi per i quali la variazione di volume in funzione della temperatura o della pressione è piccola

con  $V_0 = V(p_0, T_0)$ . Si tratta di un'equazione di stato empirica. Si definisce a questo punto il Coefficiente di comprimibilità a temperatura costante  $\beta_T$ 

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Il segno negativo serve per mantenere positivo il coefficiente  $\beta_T$  in quanto per qualunque sistema idrostatico il volume diminuisce all'aumentare della pressione, mentre in generale (a parte alcuni casi tipo l'acqua a basse temperature) il volume aumenta all'aumentare della temperatura. L'equazione di stato può essere pertanto riscritta come

$$V \simeq V_0 [1 + \alpha_0 (T - T_0) - \beta_0 (p - p_0)]$$

con  $\alpha_0 \in \beta_0$  le grandezze calcolate in  $T_0 \in p_0$  (e quindi in  $V_0$ ).

Per quanto visto sopra, possiamo anche definire il Coefficiente di comprimibilità a Entropia² costante  $\beta_S$ 

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

Nel caso particolare dei gas perfetti (pV = nRT), possiamo calcolare immediatamente questi coefficienti

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \frac{nrT}{p}}{\partial p} \right) = -\frac{1}{V} \left( -\frac{nrT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}$$

Per una trasformazione adiabatica è  $pV^{\gamma}=cost$  per cui

$$d(pV^{\gamma}) = pdV^{\gamma} + V^{\gamma}dp = \gamma pV^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dp = 0$$

da cui

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{V}{\gamma p}$$

pertanto

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left( -\frac{V}{\gamma p} \right) = \frac{1}{\gamma p}$$

e quindi

$$\frac{\beta_S}{\beta_T} = \gamma$$

Conviene definire in questa fase anche il "Modulo di (in)compressibilità" (*Bulk modulus*) a temperatura costante  $K_T$ , e ad Entropia costante  $K_S$ :

$$K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$
$$K_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

e quindi  $K_T = 1/\beta_T$ , e  $K_S = 1/\beta_S$  (per tale ragione andrebbe chiamato Modulo di *incompressibilità*).

Queste grandezze saranno utilizzate in seguito.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Il concetto di entropia verrà introdotto in seguito

#### 1.4 Lezione #4

#### 1.4.2 Teoria cinetica dei gas

Il metodo statistico consiste nel definire un modello fisico-matematico, con alcune condizioni iniziali che definiscono il sistema da studiare, e generalmente soggetto ad alcune necessarie semplificazioni che consentano una descrizione comprensibile e soprattutto la possibilità di ottenere delle predizioni quantitative.



Figura 1: Urto elastico di una particella contro una parete ideale

Prendiamo in considerazione un gas composto da N particelle racchiuse in un contenitore di forma cubica di lato L e volume  $V = L^3$ . Imponiamo le seguenti condizioni:

a) le particelle sono identiche ed indistinguibili,

b) le pareti hanno massa infinita,

c) ogni urto è istantaneo e perfettamente elastico,

- d) le pareti sono lisce,
- e) le particelle sono puntiformi.

La particella *i-esima* urta contro la parete yz [fig. 1]. In base alle condizioni suddette, l'urto dà luogo ad una riflessione geometrica: l'impulso esercitato dalla particella sulla parete è dato dalla differenza della quantità di moto (o momento) prima e dopo l'urto, vale

$$\vec{I_i} = \Delta \vec{q_i} = \vec{q_i'} - \vec{q_i}$$

Dalla figura si osserva come l'unica componente della quantità di moto che varia sia quella lungo l'asse x; cambia solo il verso, mentre direzione e modulo rimangono costanti. Pertanto

$$q'_{yi} = q_{yi}$$
 ,  $q'_{zi} = q_{zi}$  ,  $q'_{xi} = -q_{xi}$ 

e quindi

$$\Delta q_{xi} = -q_{xi} - q_{xi} = -2q_{xi}$$

Sia  $v_{xi}$  la velocità della particella i-esima lungo l'asse x, facciamo le seguenti ipotesi:

f) la particella i-esima non urta altre particelle durante il cammino, ovvero gli eventuali urti sono perfettamente elastici,

g) non vi è interazione (attrazione o repulsione) tra le particelle del gas che possa variarne il percorso rispetto ad una direzione geometrica definita dal solo urto sulla parete. Dopo un tempo  $t = 2L/v_{xi}$  essa ritornerà a colpire la parete, e pertanto il numero di urti nell'intervallo di tempo  $\Delta t$  sarà:

$$n = \frac{\Delta t}{2L/v_{xi}}$$

Il modulo dell'impulso esercitato sulla pareteyzdalla particella i-esima nel tempo $\Delta t$ sarà dato da

$$I_{xi} = n\Delta q_{xi} = 2q_{xi}\frac{\Delta t}{2L/v_{xi}} = \frac{q_{xi}v_{xi}}{L}\Delta t$$

Il modulo dell'impulso esercitato dall'insieme di tutte le particelle vale

$$I_x = \sum_{i=1}^{N} I_{xi} = \frac{\Delta t}{L} \sum_{i=1}^{N} q_{xi} v_{xi}$$

Il teorema dell'impulso afferma che

$$\vec{I} = \int_{\Delta t} \vec{F}(t) dt \longrightarrow I_x = \langle F_x \rangle \Delta t$$

nell'ipotesi di una forza media  $\langle F_x\rangle$ costante esercitata sulla pareteyz. Pertanto

$$\langle F_x \rangle = \frac{I_x}{\Delta t} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N q_{xi} v_{xi} = \frac{N}{L} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_{xi} v_{xi} \right) = \frac{N}{L} \langle q_x v_x \rangle$$

avendo definito  $\langle q_x v_x \rangle$  il valore medio del prodotto tra la quantità di moto e la velocità lungo l'asse x. La pressione p esercitata sulla parete risulta infine

$$p = \frac{\langle F_x \rangle}{L^2} = \frac{N}{V} \langle q_x v_x \rangle$$

Ma cos'è il prodotto  $\langle q_x v_x \rangle$ ? Partiamo dalla definizione di prodotto scalare per la particella *i-esima* 

$$\vec{q_i} \cdot \vec{v_i} = q_i v_i \cos \theta_i = q_{xi} v_{xi} + q_{yi} v_{yi} + q_{zi} v_{zi}$$

ma nel nostro caso  $\vec{q_i} \in \vec{v_i}$  hanno per definizione stessa direzione e verso e quindi  $\vec{q_i} \cdot \vec{v_i} = q_i v_i$ . Mediando su tutte le particelle

$$\begin{aligned} \langle qv \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} q_i v_i \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left( q_{xi} v_{xi} + q_{yi} v_{yi} + q_{zi} v_{zi} \right) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} q_{xi} v_{xi} + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} q_{yi} v_{yi} + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} q_{zi} v_{zi} \\ &= \langle q_x v_x \rangle + \langle q_y v_y \rangle + \langle q_z v_z \rangle \end{aligned}$$

Imponiamo ora ulteriori condizioni:

h) le particelle hanno una distribuzione uniforme nel volume,

i) si muovono isotropicamente, ovvero non vi sono direzioni privilegiate.

Questo implica che  $\langle q_x v_x \rangle = \langle q_y v_y \rangle = \langle q_z v_z \rangle$ , da cui

$$\langle qv \rangle = 3 \langle q_x v_x \rangle$$

e si ottiene l'espressione generale per l'Equazione di Stato (EoS) di un sistema idrostatico

$$p = \frac{N}{3V} \langle qv \rangle$$

Analizziamo ora il caso del gas ideale. Le molecole hanno tutte la stessa massa m e velocità non relativistiche, per cui possiamo utilizzare le equazioni della meccanica classica (la quantità di moto q = mv) che sostituite nell'EoS danno il seguente risultato

$$p = \frac{N}{3V} \langle mv \ v \rangle = \frac{N}{3V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N \langle K \rangle}{V}$$

 $\operatorname{con} \langle K \rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$  l'energia cinetica media di una molecola del gas perfetto. Il confronto con l'equazione di stato dei gas perfetti pV = nRT = NkT porta al fondamentale risultato

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2}kT$$

per cui l'energia cinetica media di una molecola è direttamente proporzionale alla temperatura del gas. Ne consegue che la temperatura di un sistema altri non è che una misura della **velocità quadratica media**  $^{3}v_{rms} = \sqrt{\langle v^{2} \rangle}$  delle molecole

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Per il gas perfetto, infine, non essendoci interazioni tra le molecole, l'energia totale del sistema, che d'ora in poi chiameremo Energia Interna U(T, V), coincide con la sola energia cinetica delle molecole

$$U(V,T) = N\langle K \rangle = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT = U(T)$$

ed è, come appena visto, funzione lineare della sola temperatura. Ricaveremo lo stesso risultato in base ad un esperimento importante ed a considerazioni di sola termodinamica classica. Definiamo infine la densità di energia come l'Energia Interna per unità di volume u = U/V. Risulta

$$p = \frac{2}{3} \frac{N\langle K \rangle}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{3} u$$

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i^2}$$

ed il termine rms viene dall'inglese root mean square

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>In generale il valore quadratico medio di una grandezza x è definito come

Che cosa accade invece nel caso di un sistema in cui le particelle si muovono con velocità relativistica? Prendiamo in esame il caso limite, ovvero quello di un gas di fotoni, che non hanno massa, per cui l'energia cinetica è l'energia totale ed è legata alla quantità di moto dalla relazione E = qc e la cui velocità è v = c. L'EoS diventa

$$p = \frac{N}{3V} \langle \frac{E}{c} \ c \rangle = \frac{1}{3} \frac{N \langle E \rangle}{V} = \frac{1}{3} u$$

Nel caso specifico della radiazione di corpo nero, in base a considerazioni della meccanica quantistica, che esulano dal nostro programma, la densità di energia risulta funzione della sola temperatura u = u(T) e pertanto l'energia totale del sistema risulta proporzionale al volume.

Si può osservare come esista una relazione generale tra l'EoS e la densità di energia che vale

$$p = \frac{x}{3}u$$

con  $E \propto q^x$ , ma anche questa "è un'altra storia".

#### (Da qui in poi, solo dopo aver fatto il capitolo sull'entropia) Relazione tra Energia Interna e Temperatura

L'Energia Interna di un gas ideale è funzione solo della temperatura U(V,T) = U(T)<sup>4</sup>. Questo fatto, assieme all'espressione ricavata dalla teoria cinetica dei gas ideali

$$p = \frac{2U}{3V}$$

ci permette di ricavare l'espressione di U(T) partendo dal I e II Principio della Termodinamica:

$$dU = TdS - p \ dV$$

Deriviamo l'espressione rispetto al volume, mantenendo costante la temperatura:

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

avendo utilizzato una delle relazioni di Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

L'energia interna U = U(T) per cui

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

da cui, utilizzando l'espressione per p trovata

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{2}{3V}\frac{dU}{dT} - \frac{2U}{3V} = 0$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Vedremo più avanti che questo risultato si ottiene classicamente dall'osservazione sperimentale dell'espansione libera (Joule-Thomson) di un gas.

ed infine

$$\frac{dU}{U} = \frac{dT}{T} \longrightarrow U(T) = aT$$

e sostituendo troviamo l'EoS del gas ideale $^5$ 

$$p = \frac{2aT}{3V} \to pV = \frac{2a}{3}T$$

Nel caso di un gas di fotoni, qual è la relazione tra energia interna e temperatura? Partendo sempre dall'espressione di p ricavata dalla teoria cinetica (per i fotoni) e dal I Principio della Termodinamica:

$$dU = TdS - p \ dV$$

Deriviamo l'espressione rispetto al volume, mantenendo costante la temperatura:

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

avendo utilizzato una delle relazioni di Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Per il gas di fotoni, come già accennato, la densità di energia interna dipende solo dalla temperatura, u = u(T) e U = Vu(T):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = u$$

da cui

$$u = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\frac{du}{3dT} - \frac{u}{3}$$

e quindi

$$\frac{du}{4u} = \frac{dT}{T} \longrightarrow u(T) = bT^4$$

e quindi l'EoS del gas di fotoni:

$$p=\frac{b}{3}T^4$$

Vedremo che l'irraggiamento ha una dipendenza proprio dalla quarta potenza della temperatura. Per completezza, vediamo come l'Energia Interna per un gas di fotoni aumenta linearmente con il volume del corpo

$$U(T,V) = Vu(T) = bVT^4$$

Possiamo fare un ulteriore passo e ricavare l'equazione che descrive le isoentropiche per i due casi. Infatti, sempre dal I e II PTD, ponendo dS = 0 si ottiene

$$dU = -pdV \rightarrow adT = -\frac{2aT}{3V}dV$$

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Ricaveremo il valore di *a* quando andremo a definire i calori molari; troveremo proprio che  $a = nc_V$  con  $c_V = 3/2R$ , il calore molare a volume costante per un gas monoatomico.

continuando

$$\frac{dT}{T} + \frac{2}{3}\frac{dV}{V} = 0 \rightarrow TV^{2/3} = \cos t \rightarrow pV^{5/3} = \cos t$$

che è proprio l'equazione di Poisson per i gas ideali.

Nel caso del gas di fotoni, ragioniamo analogamente

$$d(bVT^{4}) = -\frac{bT^{4}}{3}dV \to bT^{4}dV + 4bVT^{3}dT = -\frac{bT^{4}}{3}dV$$

 $\operatorname{continuando}$ 

$$\frac{T}{3}dV + VdT = 0 \rightarrow VT^3 = \cos t \rightarrow p^3V^4 = \cos t$$

## 2 Primo Principio della Termodinamica

#### 2.1 Lezione #5

#### 2.1.1 Primo Principio della Termodinamica

Nelle precedenti lezioni abbiamo riconosciuto che esiste per i sistemi termodinamici una forma di interazione che ci ha portato a definire l'equilibrio termico, e successivamente il concetto di temperatura. Abbiamo poi osservato che la temperatura, almeno nel caso della teoria cinetica dei gas perfetti, altri non è che l'energia cinetica delle molecole che compongono il gas (questa identità "temperatura" uguale "energia cinetica" è proprio il punto chiave di tutta la fisica statistica). Ma nel caso della termodinamica classica è meglio continuare a tenere distinte le due grandezze, in *primis* perché le coordinate termodinamiche che noi utilizziamo sono come abbiamo già visto delle grandezze macroscopiche facilmente (non sempre...) misurabili, in *secundis* perché tra un attimo cominceremo a parlare di Energia e in termodinamica classica le due grandezze, Energia e Temperatura non hanno la stessa dimensione.

Il Primo Principio della Termodinamica cerca di mettere in relazione il lavoro, che abbiamo scoperto essere una grandezza estraibile da un sistema termodinamico, con l'energia a disposizione del sistema stesso, energia che, per un principio di conservazione che non è mai stato smentito in natura, dovrà conservarsi se il sistema non interagisce con il mondo esterno. Per un sistema meccanico, l'energia di un sistema cambia per interazioni meccaniche tra le parti del sistema (per masse puntiformi o sistema rigido), mentre per un sistema termodinamico potrà variare anche attraverso l'interazione termica, visto che abbiamo già constatato che questo accade in particolari situazioni (contatto tra sistema ed ambiente separati da pareti diatermiche).

L'osservazione sperimentale di Joule (che trovate nei complementi del testo) ha dimostrato un risultato fondamentale: il lavoro meccanico su un sistema isolato termicamente (adiabatico) da un particolare stato termodinamico iniziale i ad uno finale f risulta essere sempre lo stesso, indipendentemente dal processo adottato per ottenerlo (in pratica dal *percorso*), risultato che ci permette di definire una qualche **funzione di stato termodinamico** 

$$L_{if}^{ad} = U_i - U_f \to \Delta U = -L_{if}^{ad} \tag{1}$$

che dipende solo ed esclusivamente dalle coordinate che descrivono il sistema, e che chiamiamo Energia Interna. La scelta del segno nell'equazione è stata fatta per stabilire che un lavoro positivo va a discapito dell'Energia Interna. Possiamo pertanto definire l'energia interna per un sistema idrostatico come:

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

In un sistema idrostatico abbiamo pertanto quattro coordinate termodinamiche p, V, T ed U, ma solo due di queste sono indipendenti, e le altre due saranno funzione di quest'ultime (e la scelta di quali utilizzare come coordinate indipendenti è arbitraria). Per quanto appena visto, potremmo scrivere il Primo Principio della Termodinamica in questo modo:

In un sistema isolato, per ogni trasformazione da uno stato iniziale ad uno stato finale di equilibrio dell'Energia Interna, la sua variazione è la stessa di quella di una trasformazione adiabatica che collega i due stati, indipendentemente dal percorso fatto.

Ma come già accennato, il I PTD viene originalmente formulato da Clausius nel 1850 (più sotto) successivamente al II PTD (1824 Teorema di Carnot)<sup>6</sup>. Ed infatti c'è un problema nella formulazione del I PTD fatta in quel modo! Il problema è che (ma lo vedremo tra qualche lezione), partendo da un punto iniziale *i* non sempre è possibile arrivare ad un punto *f* attraverso una o più trasformazioni adiabatiche! Ma allora, come faccio ad arrivare da qualsiasi stato iniziale *i* ad un qualsiasi stato finale *f*?

Non esistono solo le trasformazioni termodinamiche di tipo adiabatico, abbiamo già visto altre trasformazioni: isocore, isobare, isoterme. Per queste trasformazioni l'eguaglianza nell'equazione 1 vista sopra non vale più e pertanto, in generale

$$L_{if} \neq L_{if}^{ad} = -\Delta U$$

Ma le trasformazioni non adiabatiche sono quelle in cui il sistema compie una trasformazione necessaria per raggiungere un nuovo equilibrio termico. Per rendere l'equazione del tutto generale possiamo aggiungere un termine Q che dipende dal tipo di trasformazione

$$L_{if} = -\Delta U + Q$$

dove evidentemente Q = 0 per le trasformazioni adiabatiche. Pertanto Q rappresenta un *qualcosa* che viene scambiato dalle pareti conduttrici. NON è un qualcosa di meccanico, come già osservato, e viene chiamato **Calore**. Anche in questo caso, come per il lavoro, la scelta del segno dell'equazione è del tutto arbitraria.



Non esistono solo le trasformazioni termodinamiche di tipo adiabatico, abbiamo già visto altre trasformazioni: isocore, isobare, isoterme. Per queste trasformazioni l'eguaglianza nell'equazione 1 vista sopra non vale più e pertanto, in generale

$$L_{if} \neq L_{if}^{ad} = -\Delta U$$

Figura 2: Convenzione sui segni di calore e lavoro per una traformazione termodinamica (fig. courtesy of Wikipedia)

 $(fig_{6} courtesy of Wikipedia)$ anche se in realtà la formulazione completa del II PTD avviene dopo il 1850... ce ne sono tre, Kelvin (1851), Clausius (1854), e Caratheodory (1909) compie una trasformazione necessaria per raggiungere un nuovo equilibrio termico. Per rendere l'equazione del tutto generale possiamo aggiungere un termine Q che dipende dal tipo di trasformazione

$$L_{if} = -\Delta U + Q$$

dove evidentemente Q = 0 per le trasformazioni adiabatiche. Pertanto Q rappresenta un *qualcosa* che viene scambiato dalle pareti conduttrici. NON è un qualcosa di meccanico, come già osservato, e viene chiamato **Calore**. Anche in questo caso, come per il lavoro, la scelta del segno dell'equazione è del tutto arbitraria.

Il **Primo Principio della Termodinamica** (I PTD) viene scritto in questo modo

$$\Delta U = Q - L \tag{2}$$

e rappresenta il principio di conservazione dell'energia di un sistema termodinamico. La convenzione nei segni di L e di Q ci permette di identificare l'Energia Interna di un sistema come una *banca* per la quale il calore è energia che entra nel sistema e il lavoro energia che esce dal sistema [Fig. 2]. Possiamo riformulare il I PTD usando le parole di Clausius del 1850:

Nel processo termodinamico di un sistema, l'incremento di energia interna è uguale alla differenza tra il calore accumulato dal sistema ed il lavoro fatto da esso.

Se l'Energia Interna è una funzione di stato è evidente che se si compiono diverse trasformazioni termodinamiche, di qualunque natura, reversibili, quasi-statiche, irreversibili, tali da formare un **ciclo termodinamico** allora possiamo riformulare (ancora!) il I PTD, sempre con le parole di Clausius, in questo modo:

in un ciclo termodinamico, in tutti i casi in cui il lavoro viene prodotto attraverso lo scambio di calore, una quantità di esso viene consumato, e risulta uguale al lavoro fatto; viceversa, a scapito di una eguale quantità di lavoro, un'eguale quantità di calore viene prodotta.

Quali sono gli aspetti fondamentali della formulazione del I PTD fin qui visti?

- Principio di conservazione dell'energia
- Il calore, come il lavoro, è una forma di *vettore* dell'energia da un sistema ad un altro
- Dall'ultimo enunciato di Clausius si intravede la possibilità di ottenere lavoro sfruttando il calore

L'aver stabilito che il calore è un vettore di energia e non un'energia propria del sistema è stato un risultato molto importante nello sviluppo della termodinamica, in quanto fino a poco tempo prima si pensava che il calore fosse una specie di fluido (detto *calorico*) che poteva essere scambiato da un sistema all'altro. Per questo, l'unità di misura del calore era inizialmente la **caloria** (cal = 4.186 J), definita come la quantità di calore necessaria per aumentare di un grado la temperatura di un grammo d'acqua da 14.5 a 15.5 °C.

Come possiamo formulare il I PTD in forma infinitesimale (differenziale)? Innanzitutto dobbiamo ricordarci che per poter utilizzare espressioni infinitesimali dobbiamo assumere che le trasformazioni siano quasi statiche. L'Energia Interna è funzione di stato e pertanto ammette un differenziale esatto dU per cui il suo integrale è proprio

$$\int_{i}^{f} dU = U_f - U_i = \Delta U_{if}$$

mentre sappiamo che in generale il lavoro dipende dal percorso fatto (ad eccezione del lavoro adiabatico) e quindi non è funzione di stato (ed abbiamo utilizzato il simbolo " $\delta$ " per descrivere un *differenziale non esatto*):

$$\int_{i}^{f} \delta L \neq \Delta L_{if}$$

Pertanto in generale l'espressione differenziale del I PTD dovrà essere

$$dU = \delta Q - \delta L \tag{3}$$

Poiché il lavoro dipende dal percorso della trasformazione, anche il calore scambiato dipenderà dal percorso fatto. Le uniche eccezioni sono le trasformazioni adiabatiche, in cui  $\delta Q = 0$  e pertanto  $\delta L = -dU$ , e le trasformazioni isocore in cui  $\delta L = 0$  e pertanto  $\delta Q = dU$ . Dalla definizione di Lavoro Termodinamico per le trasformazioni quasi statiche,  $\delta L = p_e dV \sim p dV$ , dove p è la pressione interna del sistema idrostatico <sup>7</sup>. L'equazione 3 può essere scritta nel seguente modo

$$dU = \delta Q - pdV \rightarrow \delta Q = dU + pdV$$

In una trasformazione a volume costante il lavoro risulta essere nullo e si ottiene:

$$Q_{V_0} = \int_i^f dU = \Delta U_{if}$$

Posso definire ora una funzione di stato, funzione di più variabili di stato, che chiameremo **Entalpia** 

$$H = U + pV$$

e differnziando

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

e per trasformazioni in cui la pressione è costante  $p = p_0$  si ottiene

$$dH = dU + p_0 dV \equiv \delta Q$$

 $<sup>^7 \</sup>mathrm{vedremo}$  come p e  $p_e$  coincidono nel caso di gas perfetti, mentre in generale non sono uguali

Pertanto il calore scambiato durante una trasformazione a pressione costante equivale alla variazione di Entalpia

$$Q_{p_0} = \int_i^f dH = \Delta H_{if}$$

Pertanto L'Energia Interna sta alle trasformazioni isocore come l'Entalpia sta alle trasformazioni isobare (quest'ultime sono molto importanti nello studio dei processi di trasformazioni chimiche).

#### 2.1.2 Equazioni differenziali del I PTD

Un breve accenno alle derivate parziali. Senza voler entrare nel formalismo corretto dello studio delle derivate parziali vogliamo solo utilizzare qui alcune elementari conoscenze delle stesse, una sorta di *partial derivatives for* dummies. Ricordiamo il concetto di derivata di una generica funzione y di una variabile x, che viene indicata come dy/dx.



Figura 3: significato geometrico della derivata di una funzione di una variabile

Definiamo **derivata parziale** di una funzione di più variabili U(x, y, z...) la derivata rispetto ad una delle variabili, assumendo le altre come costanti:

$$\frac{\partial U(x,y,z...)}{\partial x}$$

e come differenziale totale della

funzione U(x, y, z...):

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy + \frac{\partial U}{\partial z}dz + \dots$$

dove abbiamo omesso di indicare esplicitamente le variabili della funzione U(x, y, z...). Nel caso unidimensionale, l'espressione diventa

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx$$

che possiamo riscrivere come

$$\frac{dU}{dx} = \frac{\partial U}{\partial x}$$

e pertanto la derivata (totale) di una funzione coincide con la derivata parziale. La derivata di una funzione di una variabile sappiamo essere la tangente della curva U(x) nel punto x, come da fig. 3, e la quantità dU rappresenta l'incremento infinitesimo della variabile U in funzione della variazione infinitesima dx, che nel limite a zero coincide con quanto scritto.



Nel caso della funzione di due variabili, invece, la rappresentazione

geometrica e' quella di una superficie definita dalla funzione U(x, y), fig. 4, per cui la quantità dU rappresenta la somma di due incrementi infinitesimi per ottenere il valore di dU. Le derivate parziali sono le tangenti della superficie nelle due direzioni che moltiplicate per il rispettivo incremento danno il valore di dU:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy$$

In pratica dU può essere pensato come il risultato di un prodotto scalare tra due vettori

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} , \frac{\partial U}{\partial y}\right)$$
 e  $(dx , dy)$ 

In questo modo il differenziale risulta indipendente dalla scelta degli assi (cambiando gli assi, cambiano le derivate), e quindi delle variabili utilizzate, e quindi l'indipendenza del valore di dU dalla scelta del sistema di riferimento (nel nostro caso la scelta delle variabili indipendenti). E qui ci fermiamo.

In termodinamica la quantità U(V,T) rappresenta l'Energia Interna in funzione di due variabili V, T, come già visto e pertanto la variazione infinitesima di Energia Interna viene scritta come:

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

dove abbiamo indicato le derivate parziali tra parentesi, indicando come pedice la coordinata termodinamica che viene mantenuta costante. La ragione per inserire questa notazione è dovuta al fatto che vogliamo rimarcare in ogni istante quali sono le coordinate termodinamiche indipendenti (in questo caso V e T). In questa particolare circostanza è difficile sbagliarsi, ma vedremo più avanti che conviene tenere questo pedice per evitare confusioni. In generale l'Energia Interna può essere funzione di due delle tre coordinate termodinamiche p, V e T, pertanto potremmo scrivere

$$dU = \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT & \to U = U(V,T) \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT & \to U = U(p,T) \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV & \to U = U(p,V) \end{cases}$$

A questo punto non ci resta che riscrivere il I PTD in modo opportuno per calcolare la variazione infinitesima di calore

$$\delta Q = dU + pdV$$

come:

$$\delta Q = \begin{cases} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \\ \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT \\ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV \end{cases}$$

dove nella seconda equazione abbiamo inserito opportunamente V = V(p, T) come:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

Facciamo ora un esempio. Supponiamo di conoscere, oltre l'Equazione di Stato dei gas perfetti pV = nRT, anche la funzione Energia Interna U(V,T) = ncT ricavata dalla teoria cinetica dei gas perfetti (con c = 3/2Nk = 3/2nR). Vediamo il risultato equazione per equazione. Ma prima di farlo valutiamo alcune grandezze differenziali:

$$dU = ncdT$$
  
$$d(pV) = d(nRT) \rightarrow pdV + Vdp = nRdT$$
  
:

Nel caso di (V,T):

$$\delta Q = [0+p] dV + ncdT$$
$$= pdV + ncdT$$
$$= pdV + dU$$

Nel caso (p,T):

$$\delta Q = \left[0 - p\frac{nRT}{p^2}\right]dp + \left[nc + p\frac{nR}{p}\right]dT$$
$$= -Vdp + nRdT + ncdT$$
$$= (-Vdp + nRdT) + ncdT$$
$$= pdV + ncdT$$
$$= pdV + ncdT$$
$$= pdV + dU$$

Ed infine nel caso (p,V), dobbiamo innanzitutto modificare la funzione U(T) = ncT che diventa U(pV) = nc(pV/nR), e pertanto

$$\delta Q = \frac{ncV}{nR}dp + \left[\frac{ncp}{nR} + p\right]dV$$
$$= \frac{nc}{nR}(Vdp + pdV) + pdV$$
$$= \frac{nc}{nR}d(pV) + pdV$$
$$= \frac{nc}{nR}d(nRT) + pdV$$
$$= ncdT + pdV$$
$$= dU + pdV$$

E le tre equazioni portano allo stesso risultato.



Figura 5: sistema definito dal volume V racchiuso dalla superficie A

#### 2.2 Lezione #6

#### 2.2.1 Trasmissione del Calore: Conduzione

Iniziamo con due definizioni, che ci saranno utili anche in futuro: la **portata** ed il **flusso** di Energia (o di una qualsiasi quantità scalare come ad esempio una massa) E.

- **Portata** *q*: quantità (scalare) di Energia nell'unità di tempo che passa attraverso una superficie A;
- Flusso h: quantità (vettoriale) di Energia A nell'unità di tempo e per unità di superficie.

Se facciamo l'analogia con l'acqua di un fiume, la **portata** è definita come la quantità d'acqua che passa attraverso l'intera sezione del fiume nell'unità di tempo. Il **Flusso**, detto anche **densità di corrente** (e impropriamente *corrente*), rappresenta invece la portata entro la sezione (unitaria) del fiume. Si tratta di un vettore in quanto ogni punto può avere una propria direzione ed un verso, ed un'intensità. Matematicamente possiamo esprimere il flusso come

$$\vec{h} = \frac{d^2 E}{dA \ dt} \vec{u}$$

con  $\vec{u}$  il versore parallelo alla direzione del flulsso. Integrando sulla superficie si ottiene

$$\int_{A} \vec{h} \cdot d\vec{A} = \int_{A} \frac{d^{2}E}{dA \ dt} \vec{u} \cdot \vec{n} dA = \frac{dE}{dt} = q$$

con  $\vec{n}$  il versore perpendicolare al piano dA. Il prodotto scalare tra i due versori tiene conto della scelta della superficie sulla quale viene fatta l'integrazione.

Se definiamo con A la superficie che separa il sistema idrostatico di volume V dall'ambiente circostante [fig.5], possiamo definire l'Energia Interna U di questo sistema. Nell'ipotesi che il volume rimanga costante, il sistema non compie lavoro e pertanto il principio di conservazione dell'energia implica che

la quantità di energia che esce dal sistema sia equivalente alla sua perdita di Energia Interna:

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{dU}{dt}$$

La **Legge di Fourier** stabilisce che "il flusso di energia è opposto al gradiente della Temperatura"

$$\vec{h} = -k\vec{\nabla}T$$

dove k è la conducibilità termica  $(Wm^{-1}K^{-1})$ . Il gradiente è un operatore che trasforma una grandezza scalare in un vettore, le cui componenti sono le derivate parziali, rispetto alle variabili spaziali che descrivono la grandezza. Immaginiamo ora una superficie piana A perpendicolare all'asse x, per cui l'unico gradiente di temperatura è nella direzione dell'asse x; possiamo scrivere

$$h_x = \frac{d^2 E}{dA \ dt} = -k\frac{dT}{dx}$$

In questa ipotesi la temperatura è costante lungo la superficie A perpendicolare a x e quindi possiamo facilmente integrare su A

$$\frac{dE}{dt} = \int\limits_{A} \frac{d^2E}{dA \ dt} dA = -k \int\limits_{A} \frac{dT}{dx} dA = -kA \frac{dT}{dx} = -\frac{dU}{dt}$$

Quest'equazione può essere applicata al caso di una parete di spessore D e di superficie A che separa il sistema a temperatura  $T_i$  dall'ambiente esterno a temperatura  $T_e$ . Nel caso di una parete in cui la variazione della temperatura in funzione dello spessore D sia costante (dT/dx = cost):

$$\frac{dT}{dx} = \frac{(T_e - T_i)}{D}$$

ed integrando nel tempo:

$$\Delta U = kA \frac{dT}{dx} \int_{\Delta t} dt = k \frac{A}{D} (T_e - T_i) \Delta t$$

Ma nel caso considerato non è stato fatto alcun lavoro in quanto la superficie A non si muove e quindi il volume V rimane costante. Per il Primo Principio della Termodinamica risulta  $\Delta U = Q$ , e posso scrivere alla fine l'equazione classica

$$Q = k \frac{A}{D} (T_e - T_i) \Delta t$$

Coerentemente con la definizione adottata, il calore scambiato risulta negativo quando la temperatura interna è superiore a quella esterna e quindi esce dal sistema verso l'ambiente, e viceversa.

#### 2.3 Lezione #7

## 2.3.3 Relazione generale tra $c_p \in c_V$ , Relazione di Mayer per i gas perfetti

Per ricavare la relazione generale tra  $c_p$  e  $c_V$  per un qualunque sistema idrostatico, dobbiamo fare alcune considerazioni quantitative basandoci sull'osservazione sperimentale che il comportamento dei gas reali non si discosta molto da quello dei gas ideali, a parte quando ci si avvicina alla zona della transizione di fase.

Partiamo dalla variazione infinitesima di calore di un sistema idrostatico, scegliendo come coordinate indipendenti la temperatura ed il volume:

$$\delta Q = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T dV = \mu dT + \lambda dV$$

Dalla definizione di calore molare a volume costante  $c_V$ , risulta

$$\mu = nc_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$

mentre  $\lambda$  ha le dimensioni di una pressione e pertanto:

$$\delta Q = nc_V dT + \lambda dV$$

Il I Principio della Termodinamica afferma che:

$$\delta Q = dU + pdV$$

dove con p si intende la pressione esterna, uguale alla pressione del gas nel caso di trasformazioni quasi statiche. Dobbiamo a questo punto fare attenzione:  $\lambda dV$  rappresenta l'energia che viene trasferita sotto forma di lavoro fatto contro le forze esterne, pdV, più il lavoro necessario per aumentare l'energia potenziale del sistema (legata alle interazioni molecolari) come abbiamo avuto modo di vedere nel caso dell'equazione di Van der Waals, in cui si ricavava per l'appunto una "pressione effettiva" diversa dalla pressione misurata. Eguagliando le due espressioni di  $\delta Q$  ed esplicitando dU come già visto si ottiene

$$\delta Q = nc_V dT + \lambda dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

e risulta immediatamente

$$nc_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad \lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

A questo punto possiamo valutare il calore molare a pressione costante:

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

ed utilizziamo una delle espressioni che abbiamo ricavato per  $\delta Q$ :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

per cui

$$c_{p} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V} \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_{p} + \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T} + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p}$$
$$= c_{V} + \frac{\lambda}{n} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p}$$

Possiamo facilmente calcolare questa quantità nel caso di gas perfetti, utilizzando l'EoS pV = nRT e U = U(T). Risulta immediatamente

$$\lambda = p$$
 e  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ 

da cui

 $c_p - c_V = R$ 

che va sotto il nome di Relazione di Mayer.

Vogliamo ora trovare un'espressione generale per  $\lambda$ . Sappiamo che  $\lambda$  rappresenta una pressione, e scegliendo  $T \in V$  come coordinate indipendenti, possiamo scrivere  $\lambda = \lambda(T, V)$  e sviluppare in serie di Taylor mantenendo costante il volume

$$\lambda = \lambda(T)_V = \left(\lambda_0 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)(T - T_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\lambda}{\partial T^2}\right)(T - T_0)^2 + \dots\right)_V$$

Si osserva sperimentalmente che l'andamento della pressione è lineare con la temperatura (II Legge di Guy Lussac), pertanto la variazione di  $\lambda$  con la temperatura è praticamente costante e possiamo fermarci al primo ordine dello sviluppo in serie. Inoltre, possiamo fare l'ipotesi che alla temperatura dello zero assoluto la pressione  $\lambda$  si annulli ( $\lambda_0 = \lambda(T_0 = 0) = 0$ ).

$$\lambda = T \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_V$$

Se ora facciamo l'ulteriore ipotesi che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \ll p$$

possiamo approssimare la variazione di $\lambda$ alla variazione dipal variare della temperatura e scrivere infine $^8$ 

$$\lambda = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

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

che conferma il valore di $\lambda$ appena ricavato

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Dopo che avremo studiato il II Principio della Termodinamica troveremo la seguente relazione

e sostituendo nel calcolo di  $c_p$ 

$$c_p = c_V + \frac{T}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

e sfruttando la "relazione ciclica"<sup>9</sup>

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

risulta

$$c_p - c_V = -\frac{T}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$$

Questa relazione ci permette di fare alcune importanti considerazioni:

- $c_p > c_V$  in quanto per ogni sostanza si osserva sperimentalmente che la pressione diminuisce all'aumentare del volume (a temperatura costante);
- Quando  $T \to 0, c_p \to c_V$ , o in altre parole allo zero assoluto i due calori molari sono uguali;
- i calori molari sono uguali quando  $(\partial V/\partial T)_P = 0$ . Nel caso dell'acqua questo succede a circa 4 °C, quando la densità è massima.

La misura del calore molare a volume costante  $c_V$  per i solidi ed i liquidi risulta particolarmente difficile. Ma questa equazione ci permette di determinare  $c_V$  avendo misurato  $c_P$ . Il valore di  $c_V$  ha importanza nel confronto con valori teorici. Abbiamo a suo tempo definito il *coefficiente di dilatazione cubica* 

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

ed il modulo di (in)compressibilità

$$K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

che ci permettono di scrivere la relazione generale come

$$c_p - c_V = VT\alpha^2 K_T/n$$

Possiamo a questo punto fare un calcolo a titolo di esempio. Conosciamo il calore molare a pressione costante del mercurio a 0 °C,  $c_P = 27.98 \text{ J/mol/K}$ . Vogliamo determinare  $c_V$ . Dalle misure sperimentali conosciamo  $\alpha = 1.80 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , e  $K_T = 2.8 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ . Dobbiamo calcolare V/n, ovvero il

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

volume occupato da una mole di mercurio. Una mole di mercurio pesa0.200kg, e la sua densità è $\rho=13.6\times10^3~{\rm kg/m}^3,$  pertanto

$$V/n = 0.200 \text{ [kg/mol]} / 13.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 = 1.47 \times 10^{-5} \text{ [m}^3/\text{mol]}$$

a questo punto possiamo calcolare

$$\frac{V}{n}T\alpha^2 K_T = 1.47 \times 10^{-5} * 273.15 * (1.80 \times 10^{-4})^2 * 2.8 \times 10^{10} = 3.64 \text{ J/K/mol}$$

ed infine  $c_V = 27.98 - 3.64 = 24.34 \text{ J/K/mol.}$ 

### 3 Secondo Principio della Termodinamica

#### 3.2 Lezione #10

#### 3.2.3 Climatizzatori

Una casa può essere riscaldata o raffreddata utilizzando un climatizzatore che è sostanzialmente un oggetto che funziona come condizionatore d'estate e come pompa di calore d'inverno.

Partiamo dalla Legge di Fourier che ci permette di calcolare la quantità di calore che nell'intervallo di tempo  $\Delta t$  attraversa una parete

$$Q = K \frac{S}{D} (T_e - T_i) \Delta t$$

con K la conducibilità termica [Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>], S la superficie [m<sup>2</sup>], D lo spessore [m],  $T_e \in T_i$  le temperature esterna ed interna [K] e  $\Delta t$  l'intervallo di tempo [s]. Il calore Q è positivo quando entra nella casa (d'estate) e negativo quando esce dalla casa (d'inverno) [fig. 6].



Figura 6: CC: Condizionatore; PC: Pompa di Calore

A regime, possiamo determinare la quantità di potenza elettrica (Energia per intervallo di tempo) assorbita dal climatizzatore per mantenere costante la temperatura della casa, condizione che si ottiene quando il calore che passa attraverso la parete viene compensato da quello scambiato con il climatizzatore. In queste condizioni anche la casa può essere considerata un serbatoio in quanto la sua temperatura si mantiene costante mentre scambia calore (è come se avesse capacità termica infinita). Il funzionamento del climatizzatore come Condizionatore (CC) o come Pompa di Calore (PC) dipende dalla relazione esistente tra la temperatura esterna ed interna. In ogni caso, il climatizzatore opera tra due serbatoi e se facciamo l'ipotesi che sia una macchina reversibile, il suo coefficiente di prestazione sarà il massimo possibile e, per il Teorema di Carnot, equivalente a quello di un frigorifero di Carnot che operi tra gli stessi due serbatoi. Pertanto, detti  $Q_i \in Q_e$  i calori scambiati dalla macchina rispettivamente con la casa e l'ambiente esterno, è

per convenzione  $Q = Q_i$ . Infatti, se la casa assorbe calore attraverso le pareti (Q > 0) il climatizzatore assorbirà l'equivalente quantità di calore dalla casa  $(Q_i > 0)$  e viceversa, mentre  $Q_e$  ha sempre segno opposto a  $Q_i$ .

Ricordiamoci due relazioni importanti che utilizzeremo in seguito. Durante un ciclo, in base al I Principio della Termodinamica, risulta sempre

$$Q_i + Q_e = L$$

ed in base al teorema di Carnot

$$\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_e}{T_e} = 0$$

Vediamo ora i due casi concreti. In estate il climatizzatore funziona come Condizionatore; il coefficiente di prestazione è dato dal rapporto tra la quantità di calore che si riesce ad estrarre dalla casa diviso per il lavoro necessario per farlo:

$$\omega_{CC} = \frac{Q_i}{-L} = \frac{Q}{W\Delta t} = \frac{K}{W\Delta t} \frac{S}{D} (T_e - T_i) \Delta t = \frac{T_i}{T_e - T_i}$$

dove è stato utilizzato il Teorema di Carnot, e definito  $L = -W\Delta t$  che rappresenta il lavoro fatto sulla macchina (che per definizione è negativo) con W la potenza assorbita dal climatizzatore attraverso la rete elettrica. Si può quindi ricavare facilmente W

$$W = K \frac{S}{D} \frac{(T_e - T_i)^2}{T_i} \tag{4}$$

D'inverno il climatizzatore lavora come Pompa di Calore ed il coefficiente di prestazione diventa il rapporto tra la quantità di calore che si riesce ad immettere nella casa diviso per il lavoro necessario per farlo:

$$\omega_{PC} = \frac{-Q_i}{-L} = \frac{-Q}{W\Delta t} = -\frac{K}{W\Delta t} \frac{S}{D} (T_e - T_i) \Delta t = \frac{T_i}{T_i - T_e}$$

e riarrangiando i termini si ottiene per W l'espressione

$$W = K \frac{S}{D} \frac{(T_e - T_i)^2}{T_i} \tag{5}$$

Le equazioni (4) e (5) sono identiche, e l'unica differenza è che la prima è stata ricavata per  $T_e > T_i$  e la seconda per  $T_e < T_i$ . Si può a questo punto vedere come, dopo aver definito le caratteristiche dell'edificio, sia possibile calcolare l'intervallo di funzionamento di un climatizzatore conoscendo la potenza elettrica massima assorbita.

Nell'esempio di fig.7, è stato fatto il calcolo per una superficie di 400 m<sup>2</sup> (un cubo di circa 60 m<sup>2</sup>), di spessore 40 cm, con un coefficiente di conducibilità termica "tipo cemento e/o vetro". Il calcolo è puramente indicativo e l'intenzione è quella di far vedere la dipendenza dal quadrato della differenza di temperatura tra esterno ed interno. Per il calcolo corretto della potenza necessaria a mantenere la temperatura desiderata, vanno considerati altri parametri, quali l'esposizione diretta al sole (la temperatura della parete è ovviamente maggiore di quella dell'aria all'esterno), il numero di finestre esposte a sud (permettono al calore di entrare anche per irraggiamento), così come il calore originato internamente alla casa (persone, lampade accese, frigorifero!).



Figura 7: Curva di funzionamento di un climatizzatore di Carnot:  $T_i=20~^\circ C,~S=400~\rm{m^2},~D=0.4~m,~K=1~\rm{Wm^{-1}K^{-1}}$ 

Relazione tra  $\omega_{CC}$  ed  $\omega_{PC}$ 

Per trovare la relazione tra  $\omega_{PC}$  ed  $\omega_{CC}$  dobbiamo tenere presente che nel primo caso  $T_i = T_L$  rappresenta la temperatura più bassa, mentre nel secondo caso  $T_i = T_H$  rappresenta la temperatura piú alta e quindi, sostituendo

$$\omega_{CC} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad , \quad \omega_{PC} = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

da cui si ricava

$$\omega_{PC} - \omega_{CC} = \frac{T_H}{T_H - T_L} - \frac{T_L}{T_H - T_L} = 1$$

#### 3.2.4 Ciclo Stirling

Il Ciclo Stirling (Robert Stirling 25/10/1790 - 06/06/1878) viene idealizzato nel 1816, ancor prima del Ciclo di Carnot (1824), e consiste di una coppia di trasformazioni isoterme intervallata da due trasformazioni isocore [fig. 8]. A quel tempo non era nota nemmeno l'equazione di stato dei gas perfetti, formulata per la prima volta da Clapeyron nel 1834. Il fluido utilizzato per il ciclo è idrostatico e pertanto non vi è scambio di materia con l'esterno, ma il fluido viene riscaldato e raffreddato attraverso il contatto diatermico con serbatoi esterni. Il ciclo può funzionare sia in senso orario (macchina termica) che antiorario (refrigeratore). La macchina di Stirling ebbe all'inizio un discreto successo in quanto il fluido utilizzato era aria calda, e non vapore acqueo, utilizzato fin dalla nascita della prima macchina a vapore (1698)<sup>10</sup>. Entrambi i cicli di Stirling vennero presto dimenticati in favore delle macchine termiche a combustione interna (ciclo Otto e Diesel) e dei refrigeratori a compressione con evaporazione (ciclo di Rankine inverso) perché più efficienti, ma soprattutto nel caso delle macchine, più compatti. Nel 1940 il frigorifero di Stirling riprende vigore con lo sviluppo della **criogenia**.

La macchina di Stirling ideale è un gas perfetto che compie sole trasformazioni reversibili e possiamo calcolarne il rendimento. Secondo alcuni testi, la macchina di Stirling ha un rendimento che, mediante l'utilizzo di "rigeneratori interni" (una condizione totalmente ideale) può essere pari a quello di una macchina di Carnot che operi fra le stesse temperature. Considero questo risultato NON corretto in quanto deriva da un'errata interpretazione del concetto di **rendimento**. Vediamo il perché.



Figura 8: macchina di Stirling

Il rendimento di una macchina è definito come "il lavoro compiuto dalla macchina diviso per la somma di **tutti** i calori assorbiti dalla macchina". Se consideriamo il ciclo di fig. 8, possiamo calcolare i calori scambiati durante le quattro trasformazioni:

$$Q_{AB} = L_{AB} = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0$$
$$Q_{BC} = nc_V(T_C - T_H) < 0$$
$$Q_{CD} = L_{CD} = nRT_C \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) < 0$$
$$Q_{DA} = nc_V(T_H - T_C) > 0$$

Il lavoro totale risulta dato da  $L = L_{AB} + L_{CD}$ , il calore assorbito  $Q_{ass} =$ 

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>le macchine a vapore avevano un pericoloso difetto: nel passaggio da stato liquido a quello di vapore la pressione può aumentare in modo enorme visto che il volume del vapore è mille volte quello del liquido, pertanto un difetto della valvola di sicurezza del bollitore e l'esplosione era garantita

 $Q_{AB} + Q_{DA}$  e pertanto

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}} = \frac{nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_C \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nc_V(T_H - T_C)}$$
$$= \frac{nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)(T_H - T_C)}{nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nc_V(T_H - T_C)}$$
$$= \frac{T_H - T_C}{T_H + \alpha} < \frac{T_H - T_C}{T_H} = \eta_C$$

dove il termine

$$\alpha = \frac{c_V(T_H - T_C)}{R \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} > 0$$

rappresenta il calore assorbito durante l'isocora DA. Il "rigeneratore interno" fa si che nel calcolo del rendimento, il calore ceduto durante l'isocora BCvenga "reimmesso" nei serbatoi per poi essere assorbito durante l'isocora DA in modo tale da poterlo trascurare per il calcolo del rendimento. Ma come possiamo capire, si tratta di un "escamotage": il calore comunque viene assorbito durante l'isocora DA e pertanto va tenuto in considerazione nel calcolo del rendimento.

Analoga situazione si viene a creare quando parliamo di un frigorifero di Stirling [fig. 9]. Anche in questo caso se si considerano alcune trasformazioni in modo poco attento, si rischia di trovare risultati contrari a quanto affermato dal teorema di Carnot. Quando parliamo di "coefficiente di prestazione" dobbiamo chiarire che cosa intendiamo per lavoro e per calore assorbito. Il concetto di lavoro ci è chiaro, si tratta della somma di tutti i lavori fatti dal e sul sistema. Il calore, nel caso di un frigorifero, è quello che riusciamo ad estrarre dal sistema o serbatoio alla temperatura più bassa, mentre nel caso della pompa di calore è quello che vogliamo fornire al sistema o serbatoio alla temperatura più alta.



Partiamo dal frigorifero. In questo caso Il coefficiente di prestazione  $\omega_{CC} = Q_{ass}/(-L)$ , dove consideriamo, sbagliando, **tutto** il calore assorbito anziché il solo calore assorbito alla temperatura  $T_C$ . Valutiamo calori e lavoro per le quattro trasformazioni:

$$Q_{AB} = nc_V (T_C - T_H) < 0$$
  

$$Q_{BC} = L_{BC} = nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) > 0$$
  

$$Q_{CD} = nc_V (T_H - T_C) > 0$$
  

$$Q_{DA} = L_{DA} = nRT_H \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right) < 0$$

Figura 9: Frigorifero di Stirling

Il lavoro totale risulta dato da  $L = L_{BC} + L_{DA}$ , il calore assorbito  $Q_{ass} = Q_{BC} + Q_{CD}$  e pertanto

$$\omega_{CC} = \frac{Q_{ass}}{-L} = \frac{nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) + nc_V(T_H - T_C)}{-\left(nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) + nRT_H \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right)\right)}$$
$$= \frac{nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) + nc_V(T_H - T_C)}{nR \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)(T_H - T_C)}$$
$$= \frac{T_C + \alpha}{T_H - T_C} > \frac{T_C}{T_H - T_C} = \omega_{Carnot}$$

dove il termine

$$\alpha = \frac{c_V(T_H - T_C)}{R \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)} > 0$$

Otteniamo un risultato assurdo, proprio perché abbiamo considerato il calore assorbito dai serbatoi (infiniti) con temperature tra  $T_C$  e  $T_H$  con i quali il sistema è stato in contatto durante la trasformazione isocora CD. Se invece consideriamo come calore **utile** assorbito solo il calore estratto dal serbatoio a  $T_C$ , allora  $Q_{utile} = Q_{BC}$  e sparisce il termine  $\alpha$  dall'equazione appena scritta. Otteniamo quindi  $\omega_{CC} = \omega_{Carnot}$ .



Figura 10: Frigorifero di Stirling irreversibile

La situazione reale è ancora diversa. Infatti in natura non esistono trasformazioni isocore quasi statiche, in quanto per farlo dovremmo avere a disposizione infiniti serbatoi tra le due temperature, iniziale e finale, della trasformazione. Una trasformazione isocora in pratica si ha quando, mantenendo costante il volume, si pone il sistema in contatto con un altro sistema a temperatura diversa. La trasformazione in questo caso è irreversibile in quanto i due sistemi **non** sono, istante per istante, in equilibrio termico, ma solo quando avranno raggiunto la stessa temperatura. Ovviamente nel

caso di un sistema in contatto con un serbatoio, l'equilibrio termico sarà raggiunto alla temperatura del serbatoio. Prendiamo quindi in considerazione un frigorifero di Stirling reale [fig. 10].

I calori scambiati ed il lavoro fatto durante le trasformazioni sono gli stessi di quanto fatto precedentemente. Infatti il calore scambiato durante le trasformazioni isocore, reversibili o irreversibili che siano, è uguale alla variazione di Energia Interna, che è funzione di stato. Ma allora cosa cambia? Dobbiamo fare un ragionamento un po' più complesso. Durante l'isocora ABil sistema cede calore al serbatoio a  $T_C$  da cui invece vogliamo estrarre calore! Alla fine, il calore utile estratto dal serbatoio a  $T_C$  è  $Q_{utile} = Q_{AB} + Q_{BC} <$   $Q_{BC}$ . In pratica il frigorifero durante il funzionamento *scalda* un poco lo stesso ambiente che vorrebbe raffreddare... Facciamo i calcoli, ed otteniamo:

$$\omega_{CC} = \frac{Q_{utile}}{-L} = \frac{nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) + nc_V(T_C - T_H)}{-\left(nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) + nRT_H \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right)\right)}$$
$$= \frac{nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) + nc_V(T_C - T_H)}{nR \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right)(T_H - T_C)}$$
$$= \frac{T_C - \alpha}{T_H - T_C} < \frac{T_C}{T_H - T_C} = \omega_{Carnot}$$

con  $\alpha > 0$  calcolato precedentemente.

Abbiamo già visto la differenza tra i coefficienti di prestazione per frigorifero e pompa di calore. In quest'ultimo caso il calcolo del coefficiente di prestazione è analogo. Quando vogliamo scaldare una stanza (il serbatoio a temperatura  $T_H$ ) incorriamo nello stesso problema. Infatti durante la trasformazione CD il sistema assorbe parte del calore proprio dal serbatoio a  $T_H$  e pertanto anche in questo caso il calore utile fornito al serbatoio a  $T_H$  è  $Q_{utile} = Q_{CD} + Q_{DA} > Q_{DA}$  (attenti ai segni! se dico ">" essendo in questo caso  $Q_{utile}$  negativo...).

#### 3.3 Lezione #11

#### 3.3.2 Teorema di Clausius

Il teorema di Clausius dice che per un sistema che compie un ciclo in cui viene scambiato calore con diversi serbatoi vale la seguente disuguaglianza

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$



Figura 11: Ciclo sostituito da isoterme e adiabatiche reversibili

Per dimostrare il teorema di Clausius, consideriamo una macchina che compia un ciclo qualsiasi da  $A \ a B$  (percorso "High") e poi da Bad A (percorso "Low") che sezioniamo con una serie di curve adiabatiche reversibili [Fig. 11] in modo tale che nel tratto compreso tra l'adiabatica i-esima e quella successiva la macchina assorba il calore  $Q_i^H$  da un unico serbatoio a temperatura  $T_i^H$ , e nella parte bassa ceda calore  $Q_i^L$  ad un unico serbatoio a  $T_i^L$ . Se questo non fosse vero, potremmo sezionare il ciclo con una serie maggiore di curve adiabatiche reversibili (al limite con una serie infinita...) sapendo che questo può essere fatto in virtù dell'impossibilità che esistano curve adiabatiche reversibili che si intersecano. Se prendo in considerazione il ciclo i-esimo, questo sarà pertanto composto da due isoterme (reversibili o irreversibili) e due adiabatiche reversibili con rendimento

$$\eta_i = 1 + \frac{Q_i^L}{Q_i^H} \le 1 - \frac{T_i^L}{T_i^H} = \eta_C$$

da cui possiamo ricavare la relazione (già vista)

$$\frac{Q_i^H}{T_i^H} + \frac{Q_i^L}{T_i^L} \le 0$$

e sommando su tutti i cicli in cui abbiamo suddiviso il ciclo della macchina si ottiene

$$\sum_{i} \frac{Q_i^H}{T_i^H} + \sum_{i} \frac{Q_i^L}{T_i^L} \le 0$$

Da qui, ponendo

$$\lim_{i \to \infty} \sum_{i} \frac{Q_i^H}{T_i^H} = \int_A^B \frac{\delta Q^H}{T} \quad ; \quad \lim_{i \to \infty} \sum_{i} \frac{Q_i^L}{T_i^L} = \int_B^A \frac{\delta Q^L}{T}$$

risulta infine

$$\int_{A}^{B} \frac{\delta Q^{H}}{T} + \int_{B}^{A} \frac{\delta Q^{L}}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

L'indice "H" ("L") associato a  $\delta Q$  è stato mantenuto per ricordare che l'integrale è svolto lungo il percorso "High" ("Low"). L'uguaglianza nell'espressione vale se e solo se TUTTE le trasformazioni che compongono il ciclo della macchina iniziale sono reversibili. In questo caso possiamo scrivere:

$$\int_{A}^{B} \frac{\delta Q^{H}}{T} = -\int_{B}^{A} \frac{\delta Q^{L}}{T} = \int_{A}^{B} \frac{\delta Q^{L}}{T}$$

che ci porta a concludere che per trasformazioni reversibili l'integrale NON dipende dal percorso e quindi il rapporto  $(\delta Q)_R/T$  rappresenta un differenziale esatto, che viene identificato con dS:

$$dS = \frac{(\delta Q)_R}{T} \Longrightarrow \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_R}{T}$$

l'indice R serve a ricordare che il differenziale dS è definito per le sole trasformazioni reversibili. La grandezza S prende il nome di funzione di stato Entropia.

#### 3.5 Lezione #13

#### 3.5.2 Energia Interna ed Entropia dei Sistemi Idrostatici

Abbiamo sinora visto che un sistema idrostatico può essere espresso da una funzione delle tre coordinate termodinamiche  $\{p, V, T\}$  e che le tre coordinate sono legate tra loro da un'Equazione di Stato (EoS), per cui il sistema diventa descrivibile da due sole coordinate indipendenti. Abbiamo poi introdotto le funzioni di stato termodinamico U (Energia Interna) ed S (Entropia). Il Primo Principio della Termodinamica per una trasformazione quasi statica diventa:

$$dU = \delta Q - \delta L \tag{6}$$

La definizione di Entropia  $dS = \delta Q_{rev}/T$  ci permette di scrivere il I PTD come: è

$$dU = TdS - pdV \tag{7}$$

dove p è la pressione esterna, misurata lungo un percorso reversibile (e pertanto quasi statico), e quindi pdV rappresenta il lavoro fatto in modo reversibile. Questa equazione racchiude in se il I ed il II Principio della Termodinamica. Pur essendo stata derivata per le trasformazioni reversibili, ha validità universale essendo composta da sole funzioni di stato, e permette di valutare qualunque punto dello stato termodinamico di un sistema una volta note le funzioni stesse. Lo stesso non si può dire per l'eq. (6) che, pur avendo validità universale (rappresenta come ricordiamo il Principio di Conservazione dell'Energia) in generale non è calcolabile analiticamente (pensiamo alle infinite trasformazioni irreversibili). Importante: per quanto visto dal Teorema di Clausius, sappiamo che per una trasformazione qualsiasi da i a f risulta

$$\int_{i}^{f} \frac{\delta Q}{T} \le \int_{i}^{f} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{i}^{f} dS$$

e pertanto vale anche la relazione infinitesima

$$\frac{\delta Q}{T} \le dS \to \delta Q \le T dS$$

Se confrontiamo le due espressioni otteniamo l'importante risultato

$$\delta Q \le T dS \qquad e \qquad \delta L \le p dV$$

che ci permette di affermare che per qualunque trasformazione da uno stato ad un altro il lavoro infinitesimo fatto in modo reversibile è sempre massimo. Nell'eq. (7) sparisce il calore  $(\delta Q)$ ! In fisica statistica, dove la Termodinamica viene studiata attraverso la modellizzazione di stati microscopici, il concetto di calore non trova spazio, non essendo descrivibile microscopicamente. Il calore viene sostituito dall'Entropia, funzione di stato descritta partendo da principi primi, assieme all'Energia ed al Volume. Altra conseguenza dell'eq. (7): differenziando U rispetto ad S e V, si ricava

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

si verifica che temperatura e pressione del sistema sono definite come:

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

L'eq. (7) può anche essere riscritta come

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \tag{8}$$

Le nuove variabili naturali  $\{U, S, V\}$ , funzioni di stato, sono le coordinate con cui si descrivono i sistemi termodinamici. Anche in questo caso, differenziamo S rispetto ad U e V, si ottiene

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{p}{T}\right) dV$$

che implica necessariamente

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \tag{9}$$

L'uguaglianza delle derivate parziali miste (Teorema di Schwarz) impone che

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_{U} = \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_{V} \tag{10}$$

le eqs. (8) e (10) legano tra loro le tre variabili U, S, V e pertanto rappresentano un sistema con un solo grado di libertà, che implica l'interdipendenza tra Energia Interna, EOS ed Entropia.



Figura 12: Nell'espansione le curve ad Entropia costante sono più pendenti di quelle a Energia Interna costante

Dalle equazioni che rappresentano la variazione di Energia Interna e di Entropia al variare del volume

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

Aumentando il volume ad Entropia costante l'Energia Interna diminuisce, viceversa ad Energia Interna costante, l'Entropia aumenta. Ne consegue immediatamente che la curva di espansione ad Entropia costante scenda più velocemente di quella ad Energia Interna costante (Isoterma nel caso di gas perfetti), indipendentemente dal tipo di sistema idrosta-

tico preso in considerazione. In realtà questo comportamento si ricava immediatamente dal I PTD (ma utilizzando il Calore e non l'Entropia): nel caso di un'espansione adiabatica qualsiasi, Q = 0 ed essendo  $L \ge 0$  ne consegue immediatamente che $\Delta U \leq 0,$ e quindi una curva adiabatica scende più velocemente di una curva iso<br/>energetica. .

#### Gas Perfetti

Possiamo verificare quanto appena affermato nel caso dei gas perfetti. Partendo dall'equazione di stato dei gas perfetti

$$pV = nRT$$

e ricordando che  $^{11}$ 

$$nc_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \to U = nc_V T + cost$$

dall'eq. (8) si ottiene (ponendo cost = 0 per semplicità dei calcoli)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = \frac{nc_V}{U} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

e quindi

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{nc_V}{U}\right)\right]_U = \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{nR}{V}\right)\right]_V = 0$$

Pertanto, pur non conoscendo ancora la funzione Entropia, possiamo comunque affermare che l'Energia Interna e l'EOS dei gas perfetti sono coerenti con il I ed il II Principio della Termodinamica (vedremo più avanti che queste due relazioni sono interdipendenti). Una qualunque descrizione di un sistema termodinamico che non sia coerente con questi principii deve essere rigettata<sup>12</sup>. A questo punto possiamo fare un passo ulteriore. Nota l'Energia Interna e l'EOS, possiamo ricavare l'espressione dell'Entropia S(U, V). Vediamolo subito nel caso di un gas perfetto; per farlo dobbiamo integrare le derivate parziali dell'Entropia

$$S(U,V) = \int \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU = \int \frac{nc_V}{U} dU = nc_V \ln U + f(V)$$

е

$$S(U,V) = \int \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV = \int \frac{nR}{V} dV = nR\ln V + g(U)$$

in cui f(V) e g(U) sono "costanti" nel primo e secondo integrale, rispettivamente. Eguagliando le due equazioni

$$nc_V \ln U + f(V) = nR \ln V + g(U)$$

si ottiene

 $f(V) = nR \ln V \quad ; g(U) = nc_V \ln U$ 

per cui alla fine l'espressione dell'Entropia diventa

$$S(U,V) = nc_V \ln U + nR \ln V + c$$

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>vedremo in seguito che queste due equazioni sono interdipendenti

 $<sup>^{12}\</sup>mathrm{Vedremo}$ che questo non vale nel caso del III PTD, ma ogni cosa a suo tempo...

con c (che "riemerge" dall'avere esclusa la costante nell'Energia interna) indipendente da  $U \in V$ . Va innanzitutto osservato che l'espressione appena trovata per l'Entropia NON è dimensionalmente accettabile a meno di non considerare opportune espressioni per U e per V in modo che esse siano un numero puro (essendo argomenti della funzione logaritmo), ma questo esula dai nostri compiti in quanto per noi l'Entropia è sempre una misura di una sua *variazione*. Differenziamo la funzione Entropia per un gas perfetto in modo da risolvere questo problema ed otteniamo

$$dS = nc_V \frac{dU}{U} + nR \frac{dV}{V}$$

Possiamo ora sostituire U con T e calcolare S(T, V), perché conosciamo la funzione Energia Interna per un gas perfetto ed otteniamo

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

da qui per una **qualunque** trasformazione termodinamica di un gas perfetto da i a f possiamo ricavarci la sua variazione di Entropia:

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Questa espressione vale per qualunque trasformazione da uno stato iniziale ad uno stato finale (ricordiamoci sempre che la variazione di entropia ha validità generale, e si applica a qualsiasi trasformazione termodinamica, irreversibile o reversibile che sia, in quanto l'Entropia si calcola sempre lungo un percorso reversibile).

Se ora facciamo le opportune sostituzioni otteniamo

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nc_V(\gamma - 1) \ln \frac{V_f}{V_i}$$
$$= nc_V \left( \ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \frac{V_f^{\gamma - 1}}{V_i^{\gamma - 1}} \right)$$
$$= nc_V \ln \frac{T_f V_f^{\gamma - 1}}{T_i V_i^{\gamma - 1}}$$

L'espressione appena trovata per la variazione di Entropia di un gas perfetto ci conferma che le trasformazioni adiabatiche reversibili, per le quali vale l'equazione di Poisson, coincidono con le curve isoentropiche.

La definizione di Entropia per un gas perfetto appena vista, può essere sviluppata nel caso di un gas perfetto monoatomico in cui  $c_V = 3/2R$ 

~

$$S(U,V) = n\frac{3}{2}R\ln U + nR\ln V$$
  
$$= nR\left[\ln U^{3/2} + \ln V\right]$$
  
$$= Nk\ln\left[VU^{3/2}\right]$$
  
$$= k\ln\left[VU^{3/2}\right]^{N}$$

e vedremo prossimamente un'analoga espressione per l'Entropia  $S = k \ln \omega$ , formulata da Ludwig Boltzmann nel capitolo relativo all'Entropia e Probabilità.

Il risultato fondamentale è che, d'altra parte, nota la funzione Entropia S(U, V) di un sistema idrostatico si ricavano Energia Interna ed Equazione di Stato. Infatti, derivando rispetto ad U e a V si ottengono le eq. (9) già viste, dalla prima delle due si ricava

$$\frac{kN}{VU^{3/2}}\frac{3}{2}VU^{1/2} = \frac{1}{T} \to U = \frac{3}{2}kNT = nc_VT$$

e dalla seconda

$$\frac{kN}{VU^{3/2}}U^{3/2} = \frac{p}{T} \to pV = kNT = nRT$$

#### Gas Reali

Quanto visto può essere applicato a qualunque sistema idrostatico; possiamo certamente applicarlo ai gas reali descrivibili mediante l'equazione di Van der Waals

$$\left(p+a\frac{n^2}{V^2}\right)\left(V-bn\right) = nRT$$

con p la pressione <br/>eVil volume (misurati) del gas. L'equazione può essere riscritta come un'Eo<br/>S dei gas perfetti

$$p_{eff}V_{eff} = nRT$$

con  $p_{eff}$  e  $V_{eff}$  la pressione ed il volume "effettivi", da cui

$$p_{eff} = p + a \frac{n^2}{V^2}$$

Calcoliamo ora il differenziale dell'Energia Interna U(T, V):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} dV$$
$$= nc_{V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} dV$$

Abbiamo già affrontato questo problema ed abbiamo visto che esiste la relazione generale^{13}

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

da cui si ricava

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{nR}{V-bn}\right) - p = p + a\frac{n^2}{V^2} - p = a\frac{n^2}{V^2}$$

 $^{13}$ vedi appunti 2.3.3 Relazione generale tra $c_p$ e $c_V$
sostituendo

$$dU = nc_V dT + a \frac{n^2}{V^2} dV$$

ed integrando

$$U = nc_V T - a\frac{n^2}{V} + cost$$

abbiamo pertanto ricavato, a meno di una costante, l'espressione per l'Energia Interna di un gas reale partendo dall'EOS. Si osserva sperimentalmente che nel caso dell'espansione libera di un gas reale la sua temperatura diminuisce; l'espressione trovata è coerente con questa osservazione, infatti, poiché dU = 0 e dV > 0 si ricava proprio dT < 0 (Vedremo l'andamento nel grafico di Fig.13).

Abbiamo a questo punto l'Energia Interna e l'EoS per i gas reali e come prima possiamo ottenere l'espressione per l'Entropia S(U, V). Anche in questo caso, derivando parzialmente:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V} = \frac{1}{T} = \frac{nc_{V}}{U + a\frac{n^{2}}{V}} = \frac{nc_{V}V}{UV + an^{2}}$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U} = \frac{p}{T} = \frac{nR}{V - bn} - a\frac{n^{2}}{TV^{2}} = \frac{nR}{V - bn} - a\frac{n^{3}c_{V}}{V(UV + an^{2})}$$

Possiamo verificare l'uguaglianza delle derivate miste parziali:

$$\begin{split} \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{nc_V V}{UV + an^2} \right) \right]_U &= \frac{an^3 c_V}{(UV + an^2)^2} \\ \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{nR}{V - bn} - a \frac{n^3 c_V}{V(UV + an^2)} \right) \right]_V &= \frac{an^3 c_V}{(UV + an^2)^2} \end{split}$$

L'equazione di Van der Waals e l'Energia Interna soddisfano pertanto il I ed il II Principio della Termodinamica. Proviamo a ricavare l'espressione dell'Entropia S = S(U, V) integrando le derivate parziali sopra scritte

$$S(U,V) = \int \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V} dU$$
  
$$= \int \frac{nc_{V}V}{UV + an^{2}} dU$$
  
$$= \int \frac{nc_{V}}{U + a\frac{n^{2}}{V}} d\left(U + a\frac{n^{2}}{V}\right)$$
  
$$= nc_{V} \ln\left(U + a\frac{n^{2}}{V}\right) + f(V)$$

 $e^{14}$ 

$$S(U,V) = \int \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$
  
=  $\int \frac{nR}{V - bn} dV - \int \frac{an^3 c_V}{V(UV + an^2)} dV$   
=  $nR \ln(V - bn) + nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + g(U)$ 

Eguagliando le due equazioni

$$nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + f(V) = nR\ln(V - bn) + nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + g(U)$$

si ottiene

$$f(V) = nR\ln(V - bn) + g(U)$$

ne consegue che g(U) deve essere una costante e

$$f(V) = nR\ln(V - bn)$$

per cui alla fine l'espressione dell'Entropia per un gas reale diventa

$$S(U,V) = nR\ln(V - bn) + nc_V \ln\left(U + a\frac{n^2}{V}\right) + c$$

dove c è una costante arbitraria (non troppo... ma queste considerazioni sono per la fisica statistica). Anche in questo caso, come per l'Entropia dei gas perfetti, l'espressione presenta l'incongruenza della dimensione all'interno del logaritmo, comunque risolvibile nel momento in cui calcoliamo la variazione di Entropia tra due stati termodinamici. Possiamo infine sostituire l'Energia Interna con la temperatura

$$S(T,V) = nR\ln(V - bn) + nc_V\ln(nc_VT) + cost$$

ed ottenere

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nc_V(\gamma - 1) \ln \frac{(V - bn)_f}{(V - bn)_i} = nc_V \ln \frac{T_f(V - bn)_f^{\gamma - 1}}{T_i(V - bn)_i^{\gamma - 1}}$$

espressione identica all'equazione di Poisson, se si considera il volume efficace al posto di quello misurato.

<sup>14</sup>il calcolo dell'integrale

$$\int \frac{dV}{V(UV+an^2)}$$

si fa utilizzando la regola per l'integrale in cui dati f(x) = A + Bx e g(x) = C + Dx vale l'equazione

$$\int \frac{dx}{f(x)g(x)} = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{g(x)}{f(x)}\right)$$

 $\operatorname{con}\,k = AD - BC$ 

Vediamo ora il comportamento di un gas reale di Van der Waals nell'area gassosa, dove possiamo utilizzare l'equazione di stato senza incorrere nei problemi che ben conosciamo (soluzioni non fisiche nella zona di transizione di fase, come nella zona di liquido e solido). Nell'esempio in Fig.13 abbiamo espresso l'equazione di stato di una mole di vapore acqueo per una trasformazione isoterma a 400 K (curva blu).

$$p(T_0, V) = \frac{nRT_0}{V - nb} + a\frac{n^2}{V^2}$$

Per disegnare l'equazione di stato per una trasformazione isoenergetica, dobbiamo sostituire  $T_0$  con  $T(U_0, V)$  partendo dall'espressione dell'Energia Interna

$$U_0 = nc_V T_0 - a\frac{n^2}{V_0} + \cos t = nc_V T - a\frac{n^2}{V} + \cos t$$

da cui

$$T = T_0 - \frac{an}{c_V} \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right)$$

e quindi

$$p(U_0, V) = \frac{nR}{V - nb} \left[ T_0 - \frac{an}{c_V} \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right) \right] + a \frac{n^2}{V^2}$$

in modo da avere lo stesso valore di pressione nel volume  $V_0$  (curva rossa). Analogamente, sfruttando la conoscenza della funzione Entropia S(T, V), possiamo scrivere (eliminando *cost* per non appeantire l'espressione)

$$S_0 = nR\ln(V_0 - bn) + nc_V\ln(nc_V T_0) = nR\ln(V - bn) + nc_V\ln(nc_V T)$$

da cui

$$nR\ln(V_0 - bn) - nR\ln(V - bn) = nc_V\ln(nc_V T) - nc_V\ln(nc_V T_0)$$

е

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{R}{c_V} \ln \frac{V_0 - bn}{V - bn}$$
$$T = T_0 \left(\frac{V_0 - bn}{C_V}\right)^{\frac{R}{C_V}}$$

е

$$I = I_0 \left( \frac{V - bn}{V - bn} \right)$$
  
(per il vapore acqueo sopra i 100 °C,  $c_V = 28.03$  J/mol/K) Di nuovo, sostituendo si trova infine

$$p(S_0, V) = \frac{nR}{V - nb} \left[ T_0 \left( \frac{V_0 - bn}{V - bn} \right)^{\frac{R}{c_V}} \right] + a \frac{n^2}{V^2}$$

ed il risultato è rappresentato dalla curva nera di figura. Vediamo come la curva ad Energia Interna costante cali più velocemente dell'Isoterma, confermando l'evidenza sperimentale che nell'espansione libera di un gas reale la temperatura diminuisce.



Figura 13: Andamento dell'equazione di Stato di Van der Waals per valori costanti di T (isoterma), U (Isoenergetica) ed S (isoentropica) rispettivamente

#### 3.5.3 Enunciato di Caratheodory (1909) e Curve Isoentropiche

La trattazione completa e rigorosa di questi argomenti è disponibile nel testo di M.W. Zemansky "Heat and Thermodynamics". Il cap.8.7 (in italiano) è disponibile qui.

### Curve adiabatiche reversibili

Enunciato di Caratheodory: In ogni intorno, per quanto piccolo, di uno stato di equilibrio di un sistema descrivibile con un numero qualunque di coordinate termodinamiche, esistono degli stati che non possono essere raggiunti tramite trasformazioni adiabatiche reversibili. Ci limiteremo a considerare il caso più semplice di un sistema idrostatico, verificando innanzitutto che l'enunciato è una formulazione del Secondo Principio della termodinamica (equivalente all'enunciato di Kelvin-Plank).



Figura 14: Enunciato di Caratheodory

Consideriamo il ciclo in fig. 14, rappresentato in un diagramma  $(\theta, V)$ , con  $\theta \in V$  rispettivamente la temperatura del termometro a gas perfetto ed il volume del sistema idrostatico. Facciamo l'ipotesi che dallo stato *i* si possano raggiungere entrambi gli stati  $f_1$  ed  $f_2$  mediante trasformazioni adiabatiche reversibili e che durante la trasformazione  $f_1 \rightarrow f_2$  il sistema rimanga in contatto con un serbatoio a temperatura  $\theta_0$  ed assorba calore Q > 0. Il lavoro totale L compiuto dal ciclo  $if_1f_2i$  è L = Q > 0, essendo Ql'unico scambio di calore. Il che significa aver costruito una macchina monoterma, violando una delle conseguenze dell'enunciato di Kelvin-Plank. L'unica ipotesi possibile è che i due punti  $f_1$  ed  $f_2$  coincidano (a quel punto  $Q = 0 \rightarrow L = 0$ ).



Figura 15: Calori scambiati in due percorsi diversi tra gli stati termodinamici A e B

Ne consegue pertanto che i punti raggiungibili con una trasformazione adiabatica reversibile appartengono ad una stessa curva *adiabatica reversibile*, e quindi per ogni punto del diagramma passa una ed una sola curva. (fino a qui prima del "Teorema di Clausius").

#### **Curve Isoentropiche**

Possiamo quindi definire un'equazione

$$\sigma(\theta, V) = cost$$

che rappresenta il luogo dei punti appartenenti alla stessa curva adiabatica reversibile; ogni punto del diagramma è identificato da un particolare valore di  $\sigma$  e pertanto una trasformazione che porti il sistema da un punto A ad un punto B avrà una variazione del valore di  $\sigma$  pari a

$$\Delta \sigma = \int_{\sigma_A}^{\sigma_B} d\sigma = \sigma_B - \sigma_A$$

Mentre il calore scambiato (così come il lavoro) nell'andare da A a B dipende dal percorso, questo non vale per la funzione (incognita)  $\sigma$  che pertanto è funzione di stato [fig. 15].

Questa nuova coordinata termodinamica, funzione di stato, può essere ora associata alle altre coordinate finora viste. Possiamo indicare l'energia interna  $U = U(\sigma, V)$  e riscrivere il Primo Principio della termodinamica, in forma differenziale:

$$\delta Q = dU + pdV$$
  
=  $\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma dV + pdV$   
=  $\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V d\sigma + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) + p\right]_\sigma dV$ 

La condizione  $d\sigma = 0$  implica necessariamente  $\delta Q = 0$  e quindi:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\sigma} + p = 0$$

Questa espressione è molto simile ad un'equazione già vista<sup>15</sup> quando abbiamo studiato l'entropia dei sistemi idrostatici, ed osservato che temperatura e pressione possono essere definite come derivate dell'energia interna in funzione dell'entropia e del volume, rispettivamente (c'è una corrispondenza tra la coordinata termodinamica  $\sigma$  e l'entropia S). Il risultato trovato ci permette di riscrivere il primo principio della termodinamica come

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V d\sigma$$

Definiamo ora una funzione  $\lambda(\theta, \sigma)$  tramite l'equazione

$$\lambda(\theta,\sigma) = \lambda(V(\theta,\sigma),\sigma) = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{V}$$

dove abbiamo scelto le due variabili  $\theta \in \sigma$  per ragioni che saranno chiare tra poco (la scelta di quali variabili indipendenti utilizzare è sempre possibile, in quanto le stesse sono legate tra loro dall'equazione di stato). Ne consegue immediatamente che



Figura 16: calori infinitesimi scambiati in due percorsi diversi tra due stesse adiabatiche reversibili

risulta fattorizzabile e quindi

$$\lambda_R(\theta,\sigma) = \psi(\theta)f(\sigma)$$

ovvero

$$d\sigma = \frac{1}{\psi(\theta)f(\sigma)}\delta Q_R$$

 ${}^{15}p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ 

La funzione  $1/\lambda$  prende il nome di fattore integrante, ovvero di una funzione che consente di rendere esatto un differenziale non esatto. A noi però interessa il significato fisico di  $\lambda$ . Se prendiamo due adiabatiche reversibili vicine con valori  $\sigma \in \sigma + d\sigma$  [fig. 16], il calore infinitesimo scambiato tra queste due curve dipende da  $\lambda(\theta, \sigma)$ :

$$\delta Q_1 = \lambda_1 d\sigma$$
 e  $\delta Q_2 = \lambda_2 d\sigma$ 

Generalmente la funzione  $\lambda(\theta, \sigma)$ non può essere separabile nelle due variabili, ma si può dimostrare che per trasformazioni reversibili essa dove il suffisso R sta ad indicare un percorso reversibile. Poichè  $f(\sigma)d\sigma$  è un differenziale esatto, possiamo riscrivere l'equazione come:

$$f(\sigma)d\sigma = \frac{1}{\psi(\theta)}\delta Q_R$$

Il fattore integrante, il cui compito matematico è quello di trasformare il differenziale non esatto del calore in un differenziale esatto, da un punto di vista fisico rappresenta un risultato fondamentale perché dipende solo dalle diverse temperature attraversate dal sistema, e più precisamente dalle temperature dei serbatoi esterni con i quali il sistema è via via in contatto.

Se ora integriamo l'equazione così riscritta, otteniamo il seguente risultato

$$\int_{\sigma_A}^{\sigma_B} f(\sigma) d\sigma = (S(B) - S(A)) = \int \frac{1}{\psi(\theta)} \delta Q_R$$

dove  $S(\sigma)$  è la funzione primitiva di  $f(\sigma)$ 

$$S(\sigma) = \int f(\sigma) d\sigma + C$$

dove C è una costante che dipende dalle condizioni (fisiche) al contorno, ma che nel nostro caso non è fondamentale conoscere visto che quello che noi calcoliamo è sempre un integrale definito.

C'è un caso che ci interessa particolarmente, e riguarda le trasformazioni isoterme reversibili, tra due stesse curve adiabatiche reversibili  $\sigma_A \ e \ \sigma_B$  [fig. 17]. Se in queste trasformazioni riusciamo a misurare il calore Q scambiato con un serbatoio a temperatura ignota  $\theta$  l'equazione suddetta può essere riscritta come

$$\Delta S = (S(B) - S(A)) = \frac{1}{\psi(\theta)} \int_{\theta} \delta Q_R$$



da cui

$$\int_{\theta} \delta Q_R = Q = \psi(\theta) \Delta S$$

Figura 17: Trasformazioni isoterme reversibili

Successivamente misuriamo il calore  $Q_3$  scambiato quando il sistema è in contatto con un serbatoio a temperatura nota (ad esempio la temperatura  $\theta_3$  misurata in presenza del punto triplo dell'acqua)

$$Q_3 = \psi(\theta_3) \Delta S$$

e dividendo membro a membro si ottiene

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\psi(\theta)}{\psi(\theta_3)} = \frac{\text{una funzione della temp. a cui è trasmesso } Q}{\text{una funzione della temp. a cui è trasmesso } Q_3}$$

Il passo successivo è quello di definire la temperatura assoluta come

$$T = \psi(\theta)$$

per cui la temperatura assoluta risulta definita dalla seguente relazione

$$T = T_3 \frac{Q}{Q_3}$$

Dal teorema di Carnot e successivo corollario abbiamo ricavato che in un ciclo di Carnot il rendimento è

$$\eta_C = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{\theta_L}{\theta_H}$$

dove  $Q_L < 0$  è il calore ceduto a temperatura  $\theta_L$  e  $Q_H > 0$  è il calore assorbito a temperatura  $\theta_H$  con  $\theta_H > \theta_L$ . Da questa relazione si ricava

$$\frac{-Q_L}{Q_H} = \frac{\theta_L}{\theta_H}$$

e se poniamo  $-Q_L = Q \in Q_H = Q_3$  otteniamo

$$\frac{T}{T_3} = \frac{\theta}{\theta_3}$$

Se diamo lo stesso valore numerico a  $T_3 = \theta_3 = 273.16$  K, temperatura del punto triplo dell'acqua, si ricava immediatamente

$$\theta = T = 273.16 \frac{Q}{Q_3} \quad \mathrm{K}$$

La temperatura assoluta risulta quindi numericamente identica alla temperatura del termometro a gas perfetto e pertanto può essere misurata sia con un termometro a gas perfetto, o come rapporto dei calori scambiati con un ciclo di Carnot (o un ciclo frigorifero di Carnot, essendo reversibile) quando il termometro a gas perfetto non può funzionare (ad esempio in prossimità dello zero assoluto, là dove tutti i gas tendono a liquefare).

Un risultato altrettanto fondamentale ricavato da queste osservazioni è che

$$dS = f(\sigma)d\sigma = \frac{\delta Q_R}{T}$$

funzione di stato Entropia, che avevamo ricavato come conseguenza del teorema di Clausius. Da questa relazione si ricava immediatamente che le curve isoentropiche S coincidono con le curve adiabatiche reversibili  $\sigma$ .

# 3.6 Lezione #14

## 3.6.1 Trasformazioni Irreversibili

N.B. in questa sezione considereremo un sistema composto da un gas perfetto, per poter fare i calcoli in modo semplilee.

#### Trasformazione Isocora Irreversibile

Iniziamo con l'osservare che una trasformazione isocora reversibile dalla temperatura  $T_i$  a  $T_f$  implica necessariamente l'esistenza di infiniti serbatoi con temperature intermedie con cui il sistema possa scambiare calore rimanendo sempre in equilibrio termico con l'ambiente. Solo così la trasformazione può dirsi reversibile. Ovviamente questo tipo di processo in natura non avviene mai, mentre la cosa più semplice è che il sistema ad una temperatura qualsiasi  $T_i = T$  venga messo in contatto con un serbatoio a temperatura  $T_0$  e che vari il proprio stato termodinamico fino a raggiungere la temperatura finale, uguale a quella del serbatoio ( $T_f = T_0$ ), senza variare il proprio volume, e questa è senza alcun dubbio una trasformazione irreversibile.

La trasformazione isocora non produce lavoro, pertanto il calore scambiato, in base al I PTD, equivale alla variazione di Energia Interna (che è funzione di stato) e quindi non dipende dal percorso

$$Q = \Delta U = n \ c_V \ \Delta T = n \ c_V \ (T_0 - T)$$

La variazione di Entropia del sistema, come più volte detto, deve essere calcolata lungo una qualsiasi trasformazione reversibile (in questo caso la più semplice è un'isocora reversibile)

$$\Delta S_S = \int_R \frac{\delta Q}{T} = n \ c_V \int_T^{T_0} \frac{dT}{T} = n \ c_V \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)$$

mentre la variazione di Entropia dell'ambiente (ovvero del serbatoio a temperatura  $T_0$  costante) sappiamo che deve essere calcolata come il rapporto tra il calore scambiato dal serbatoio, uguale ma di segno opposto al calore scambiato dal sistema, e la sua temperatura,

$$\Delta S_A = \frac{1}{T_0} \int_R -\delta Q = \frac{-Q}{T_0} = \frac{n \ c_V (T - T_0)}{T} = n \ c_V \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)$$

Le variazioni di Entropia del sistema, dell'ambiente e dell'Universo in funzione del rapporto  $T_0/T$  sono riportate in fig. 18

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_A = n \ c_V \left( \ln \frac{T_0}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

Possiamo dimostrare come questa quantità, in accordo con il principio di aumento dell'Entropia dell'Universo, sia sempre positiva, ed eguale a zero solo nel caso (banale) in cui  $T = T_0$ . Dallo sviluppo in serie di Taylor del logaritmo naturale

$$\ln(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \qquad (-1 \le x < 1)$$

ponendo  $x = (T_0 - T)/T$  si ricava

$$\ln \frac{T_0}{T} = \ln \frac{T + T_0 - T}{T} = \ln \left( 1 + \frac{T_0 - T}{T} \right) \simeq \frac{T_0 - T}{T} - \frac{(T_0 - T)^2}{2T^2} + \dots$$



Figura 18: Valore di  $\Delta S_S$  (rosso),  $\Delta S_A$  (blu)  $\Delta S_U$  (nero) in funzione del rapporto  $T_0/T$ 

e fermandoci al primo ordine possiamo dimostrare che

$$\frac{T_0-T}{T}+\frac{T}{T_0}-1\geq 0$$

infatti

$$\frac{T_0 - T}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 = \frac{T_0^2 - TT_0 + T^2 - TT_0}{TT_0} = \frac{(T_0 - T)^2}{TT_0} \ge 0 \text{ sempre!}$$

#### Trasformazione Isoterma Irreversibile

Veniamo ora al caso di una trasformazione isoterma. Affinché la trasformazione sia reversibile, sistema ed ambiente devono essere in costante equilibrio termodinamico: pressioni e temperature uguali. Anche in questo caso è facile intuire l'impossibilità di trovare una condizione sperimentale simile e pertanto dobbiamo pensare a qualcosa di più realistico. L'ipotesi più verosimile è di un sistema con un pistone, inizialmente bloccato. La temperatura  $T_i = T_0$ è quella dell'ambiente, e la pressione abbia un qualunque valore  $p_i = p \neq p_0$ . A questo punto si lascia libero il pistone di muoversi e si aspetta il tempo necessario affinché il sistema si riporti in una condizione di equilibrio termodinamico, il che significa necessariamente che lo stato finale avrà la temperatura e la pressione dell'ambiente  $(T_f = T_0 = T_i e p_f = p_0)$ . Infine sia V il volume iniziale del sistema e  $V_0$  il volume finale.

In queste condizioni il sistema compie una trasformazione isoterma irreversibile, mentre l'ambiente non cambia le proprie coordinate termodinamiche in modo apprezzabile, ma scambia solo calore. Anche in questo caso ipotizziamo un sistema composto da un gas perfetto. Per una trasformazione isoterma, in cui la **p**ressione esterna rimane costante, il Primo Principio della Termodinamica ci dice che

$$\Delta U = 0 = Q - L$$

e pertanto il calore scambiato dal sistema con l'ambiente è uguale al lavoro fatto dal sistema

$$Q = \int_{i}^{f} p_0 dV = p_0 \int_{V}^{V_0} dV = p_0 (V_0 - V)$$

Detto  $L_0$  il lavoro dell'isoterma reversibile

$$L_0 = \int_i^f p dV = nRT_0 \ln \frac{V_0}{V}$$

ed L quello della trasformazione irreversibile studiata

$$L = p_0(V_0 - V) = \frac{nRT_0}{V_0}(V_0 - V) = nRT_0\left(1 - \frac{V}{V_0}\right)$$

risulta

$$L_0 - L = nRT_0 \left( \ln \frac{V_0}{V} + \frac{V}{V_0} - 1 \right) \ge 0$$

per quanto visto sopra nel caso della trasformazione isocora (basta sostituire  $T \operatorname{con} V$ ).

La variazione di Entropia del sistema viene calcolata lungo una trasformazione reversibile (ovviamente un'isoterma reversibile)

$$\Delta S_S = nR \ln\left(\frac{V_0}{V}\right)$$

mentre la variazione di Entropia dell'ambiente (ovvero del serbatoio a temperatura  $T_0$  costante) può essere calcolata come il rapporto tra il calore scambiato dal serbatoio, uguale ma di segno opposto al calore scambiato dal sistema, e la sua temperatura

$$\Delta S_A = \frac{-Q}{T_0} = \frac{p_0(V - V_0)}{T_0} = \frac{nRT_0}{V_0} \frac{(V - V_0)}{T_0} = nR\frac{V - V_0}{V_0}$$

da cui

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_A = nR\left(\ln\frac{V_0}{V} + \frac{V}{V_0} - 1\right) \ge 0$$

sempre per quanto già visto sopra.

## Trasformazione Isobara Irreversibile

Anche in questo caso possiamo pensare di avere un sistema inizialmente a (p,T,V) con  $p = p_0$  la pressione dell'ambiente esterno, che venga messo in contatto con un serbatoio a temperatura  $T_0$ . Il pistone è libero di muoversi ed il sistema si porterà alla temperatura del serbatoio in modo irreversibile,

ovviamente, ma alla fine la pressione sarà sempre la stessa  $p_0$ , la temperatura  $T_0$  ed il volume  $V_0$ . Abbiamo a suo tempo definito la funzione di stato Entalpia H = U + pV e possiamo quindi scrivere il I PTD come

$$Q = \Delta U + L = \Delta H - \Delta (pV) + L$$

Se ora facciamo l'ipotesi (un po' forzata) che la pressione esterna rimanga costante durante tutto il processo, avremo

$$Q = \Delta H - p_0 \Delta V + L$$

ma per una trasformazione a pressione costante è proprio

$$L = \int p dV = p_0 \Delta V$$

e quindi

$$Q = \Delta H = nc_p \Delta T$$

il calore scambiato in un'isobara è uguale alla variazione di Entalpia, che è funzione di Stato e pertanto ha lo stesso valore per qualunque trasformazione. È l'equivalente del calore scambiato in un'Isocora che equivale alla variazione di Energia Interna (funzione di stato). Questo è un caso limite, come già detto, in quanto generalmente la pressione esterna non si mantiene costante durante la trasformazione irreveresibile.

La variazione di Entropia va eseguita lungo un'isobara reversibile per quanto riguarda il sistema

$$\Delta S_S = n \ c_V \ln \frac{T_0}{T} + nR \ln \frac{V_0}{V}$$

che, essendo  $p_0$  costante, può essere riscritta come

$$\Delta S_S = n \ c_V \ln \frac{T_0}{T} + nR \ln \frac{T_0}{T} = n \ c_p \ \ln \frac{T_0}{T}$$

mentre per l'ambiente si tratta di uno scambio di calore alla temperatura del serbatoio  $T_0$ 

$$\Delta S_A = \frac{-Q}{T_0} = \frac{n \ c_p (T - T_0)}{T_0}$$

che ci riporta ancora al caso simile alla trasformazione isocora irreversibile, avendo sostituito  $c_V$  con  $c_p$ :

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_A = n \ c_p \left( \ln \frac{T_0}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 \right) \ge 0$$

l'argomento tra parentesi essendo sempre positivo.



Figura 19: Serie di trasformazioni adiabatiche irreversibili

### 3.6.2 Trasformazioni Adiabatiche Irreversibili

Questo tipo di trasformazioni ha un'importanza fondamentale nello studio della Termodinamica, ancor di più se lo osserviamo nel contesto dell'enunciato di Caratheodory, che dimostra l'equivalenza delle trasformazioni adiabatiche reversibili con le curve isoentropiche. A noi preme qui dimostrare che l'Universo Termodinamico compie trasformazioni adiabatiche irreversibili che implicano una direzione della "freccia del tempo", nel senso che ogni trasformazione che avviene in natura porta l'universo in un punto da cui non può più tornare indietro, in nessun modo. Prendiamo in considerazione le trasformazioni adiabatiche irreversibili di un gas ideale (ma solo perché ci è facile disegnare le curve isoterme e adiabatiche), così come indicate in fig. 19. Consideriamo una serie di espansioni e compressioni adiabatiche reversibili tra il volume  $V_1(=V_A = V_C = V_{C'})$  ed il volume  $V_2(=V_B=V_{B'}=V_{B''}=V_D=V_{D'}=V_{D''})$ . Ricordiamoci che nel caso di trasformazioni adiabatiche (qualsiasi), la variazione di Entropia dell'Universo coincide con la variazione di Entropia del Sistema (nel nostro caso del gas ideale) in quanto NON vi sono scambi di calore con l'Ambiente.

La prima trasformazione è un'espansione che parte da A ed arriva in un punto B' < B < B", cioè in un punto che deve stare sopra la curva Adiabatica A e sotto la curva Isoterma A per le seguenti ragioni:

- Se l'espansione scendesse al di sotto del punto B' significherebbe che la variazione di Entropia del Sistema è negativa, in quanto le curve adiabatiche reversibili coincidono con le curve Isoentropiche, e la funzione Entropia aumenta all'aumentare di  $V \in T$  per quanto visto. B'rappresenta pertanto il valore inferiore per non violare il II PTD.
- Se l'espansione arrivasse in un punto superiore al punto B", rappresentato dall'espansione Isoterma, violeremmo il I PTD. Infatti, sopra il punto B" la temperatura risulta maggiore e pertanto il lavoro dell'espansione adiabatica, che è sempre dato da  $L = -\Delta U = nc_V(T_i - T_f)$ risulterebbe negativo, cosa impossibile per un'espansione (al massimo possiamo avere L = 0 nel caso dell'espansione libera).

Pertanto l'espansione adiabatica irreversibile da  $V_1$  a  $V_2$  ci porta necessariamente in un punto B' < B < B''. Il lavoro dell'espansione dipende dalla differenza tra la temperatura finale e la temperatura finale secondo l'equazione appena vista, ed è massimo lungo l'adiabatica revesibile (come ci si aspetta) e nullo nel caso dell'espansione libera, che sappiamo essere per un gas perfetto contemporaneamente un'espansione adiabatica ed isoterma (irreversibile).

A questo punto vogliamo comprimere il gas e riportarlo al volume iniziale attraverso una trasformazione adiabatica irreversibile. Per farlo disegniamo l'Isoentropica Adiabatica B che ci servirà come riferimento in quanto, anche in questo caso, la trasformazione non deve violare i due PTD visti. È immediato dedurre come la compressione debba tornare al volume iniziale  $V_1$  in un punto C > C', perché il sistema non può avere una variazione di Entropia negativa. In questo caso la condizione di non violare il I PTD, ovvero quella di avere raggiunto una temperatura superiore a quella iniziale non è necessaria, in quanto l'isoterma che passa per B (non disegnata) è meno pendente della corrispondente Adiabatica B.

La terza trasformazione è una nuova espansione adiabatica irreversibile e per quanto già visto dovrà arrivare al volume  $V_2$  in un punto compreso tra D' (Adiabatica C) e D" (Isoterma C).

A questo punto è immediato osservare come sia impossibile ritornare al punto A mediante sole trasformazioni adiabatiche irreversibili. Ma se ora facciamo coincidere il nostro Sistema con l'Universo Termodinamico quello che otteniamo è proprio quanto ipotizzato: l'Universo si muove in una direzione sola e non può tornare dov'era.

#### 3.6.3 Esempi 3.9 e successivo 3.12 del Focardi

Una macchina termica reversibile scambia calore con un corpo di capacità termica C (costante nell'intervallo di temperature in gioco), e con l'ambiente che funziona da termostato. Sapendo che inizialmente il corpo si trova alla temperatura  $T_i$  e che la temperatura dell'ambiente è  $T_0 > T_i$ , determinare la temperatura massima raggiungibile dal corpo. Sia  $T_0 = 27^{\circ}Ce T_i = 0^{\circ}C$ .



Figura 20: macchina di Carnot

La macchina è reversibile e possiamo farla funzionare come macchina termica che lavori tra due termostati (macchina di Carnot); per farlo ipotizziamo che la macchina compia dei cicli infinitesimi scambiando calore con l'ambiente a temperatura  $T_0$  ed il corpo a temperatura "costante" T (nel senso che varia di una quantità infinitesima ad ogni ciclo con continuità) [Fig. 20]. Reiteriamo i cicli fintantoché la temperatura del corpo non raggiunge quella del serbatoio; a quel punto la macchina smette di lavorare perché ha a disposizione due termostati alla stessa

temperatura  $T_0$  e quindi di fatto un unico termostato. Ad ogni ciclo, in base al **I** principio della termodinamica:

$$dU = 0 \to \delta L = \delta Q_0 + \delta Q$$

dove sarà per convenzione  $\delta Q_0 > 0$  e  $\delta Q < 0$ . Per il teorema di Carnot abbiamo inoltre che

$$\frac{\delta Q_0}{T_0} + \frac{\delta Q}{T} = 0$$

e semplificando si ottiene

$$\delta L = \delta Q (1 - \frac{T_0}{T})$$

Per quanto riguarda il corpo, con capacità termica C possiamo utilizzare la relazione

$$C = \frac{-\delta Q}{dT}$$

in quanto  $\delta Q$  è il calore ceduto dal sistema (macchina reversibile), ed otteniamo

$$\delta L = C(\frac{T_0}{T} - 1)dT$$

Possiamo quindi integrare per ottenere il lavoro totale fatto dalla macchina

$$L = \int_{T_i}^{T_0} C(\frac{T_0}{T} - 1) dT = C(T_0 \ln \frac{T_0}{T_i} - T_0 + T_i) > 0$$

A questo punto posso utilizzare il lavoro L per far funzionare la macchina reversibile come frigorifero il cui compito e' quello di continuare a trasferire calore dall'ambiente al corpo con il risultato di aumentarne la temperatura ulteriormente. Avremo cura di lavorare nelle stesse condizioni di prima, con variazioni infinitesime.

Dalla Fig. 21, in base al I principio della TD possiamo scrivere

$$dU = 0 \to -\delta W = \delta Q_0 + \delta Q_0$$

ricordo che W è positivo quando fatto sul sistema,  $\delta Q_0 > 0 \in \delta Q < 0$ . Anche in questo caso possiamo fare l'ipotesi di un "frigorifero di Carnot", per cui alla fine otteniamo la stessa espressione di prima

$$-\delta W = C(\frac{T_0}{T} - 1)dT$$

in cui risulta correttamente  $\delta W>0$  in quanto  $T>T_0,$ e possiamo integrare fra $T_0$ e la temperatura finale  $T_f$ 

$$W = -\int_{T_0}^{T_f} C(\frac{T_0}{T} - 1)dT = -C(T_0 \ln \frac{T_f}{T_0} - T_f + T_0) > 0 .$$

Poniamo W = L (il lavoro fatto sul frigorifero equivale al lavoro fatto dalla macchina termica) e ricaviamo  $T_f$ :

$$C(T_0 \ln \frac{T_0}{T_i} - T_0 + T_i) = -C(T_0 \ln \frac{T_f}{T_0} - T_f + T_0)$$

che semplificata dà come risultato:

$$T_f = T_i + T_0 \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Si tratta di un'equazione trascendente. Con i dati iniziali il risultato è  $T_f \simeq 56 \ ^{\circ}C$ . Va evidenziato il fatto che il risultato non dipende dalla capacità termica del corpo, ma solo dalla temperatura iniziale del corpo e dell'ambiente che funge da termostato. In pratica se la capacità termica è "grande" questo implica una maggiore quantità di lavoro prodotto dalla macchina termica, ma anche necessariamente una maggiore quantità di lavoro da fare per il frigorifero per innalzare la temperatura del corpo.



Possiamo ora provare a risolvere questo esercizio basandoci solo su considerazioni legate al principio di aumento dell'entropia. Assumo di utilizzare una "speciale macchina reversibile" che alla fine dei cicli avrà compiuto un lavoro totale nullo, assorbito una quantità di calore  $Q_0 >$ 0 dall'ambiente e, per il **I** principio

Figura 21. frigorifero di Carnot

della termodinamica avrà di conseguenza ceduto il calore  $Q = -Q_0$ al corpo, per cui il calore assorbito dal corpo è  $-Q = Q_0 = C(T_f - T_i)$ . Dal II principio avremo  $\Delta S_U = 0$  e quindi  $\Delta S_U = \Delta S_{amb} + \Delta S_{corpo} = 0$ , con

$$\Delta S_{amb} = \frac{-Q_0}{T_0} < 0$$

$$\Delta S_{corpo} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{-\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_i} > 0$$

Mettendo assieme queste relazioni otteniamo

$$\Delta S_U = -\frac{Q_0}{T_0} + C \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{-C(T_f - T_i)}{T_0} + C \ln \frac{T_f}{T_i} = 0$$

e quindi il risultato già trovato

$$T_f = T_i + T_0 \ln \frac{T_f}{T_i}$$

# **3.7** Lezione #15

## 3.7.1 Potenziali Termodinamici

La conseguenza del Primo Principio della Termodinamica impone un sistema isolato, sia termicamente che meccanicamente, conservi la propria Energia Interna. Ma abbiamo pure osservato sperimentalmente che un sistema, pur conservando la propria Energia Interna, non è necessariamente in una situazione di equilibrio stabile, e può evolvere verso stati per i quali vale il II Principio della Termodinamica (o Principio di aumento dell'Entropia):

$$\Delta S \ge 0$$
 (II PTD)

Questa situazione è ben rappresentata dall'espansione libera di un gas che pur conservando la propria Energia Interna si espande in tutto il volume disponibile. Nel caso del gas perfetto, in cui la temperatura non cambia, è facile calcolare la variazione di Entropia dall'espressione generale già vista

$$\Delta S = nc_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$$

Il massimo dell'Entropia coincide con il valore massimo del volume a disposizione per il gas (ecco spiegato l'*orror vacui* di aristotelica memoria). Vediamo un ulteriore caso già osservato sperimentalmente. Prendiamo in considerazione un contenitore rigido, isolato termicamente dall'ambiente, contenente due gas perfetti a diversa temperatura  $(T_1 \neq T_2)$  divisi in due volumi uguali da un setto adiabatico. Si rompe il setto e si osserva che i due gas raggiungono una condizione di equilibrio termico in cui la temperatura finale è data dalla "media pesata" dei due gas (secondo quanto già visto). Vogliamo verificare che il principio di aumento dell'Entropia porta al risultato osservato sperimentalmente. Supponiamo che la temperatura finale dei due gas possa essere diversa e valga T per il primo gas e T + x per il secondo gas. Il sistema nel suo complesso non compie alcun lavoro e non vi è scambio di calore con l'ambiente. Pertanto l'Energia Interna del sistema composto dai due gas si conserva

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 c_{V_1} (T - T_1) + n_2 c_{V_2} (T + x - T_2) = 0$$

da cui si ricava immediatamente

$$x = \left[\frac{(n_1c_{V_1}T_1 + n_2c_{V_2}T_2) - T(n_1c_{V_1} + n_2c_{V_2})}{n_2c_{V_2}}\right]$$

La variazione di Entropia dell'Universo è data dalla variazione di entropia dei due gas

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 c_{V_1} \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) + n_2 c_{V_2} \ln\left(\frac{T+x}{T_2}\right) + (n_1 + n_2)R \ln 2$$

essendo nulla la variazione di



Figura 22: Variazione di Entropia in fun-

zione della temperatura T



$$\frac{\partial \Delta S}{\partial T} = 0$$

si ottiene

$$T = \frac{n_1 c_{V_1} T_1 + n_2 c_{V_2} T_2}{n_1 c_{V_1} + n_2 c_{V_2}}$$

che è proprio la media pesata della temperatura, e quindi x = 0: i due

gas raggiungono l'equilibrio termico quando hanno la stessa temperatura T. Nel grafico di Fig.22 abbiamo fatto il calcolo con le seguenti condizioni iniziali:  $T_1, T_2 = 200, 300$  K,  $n_1, n_2 = 1, 2$  moli,  $c_{V_1}, c_{V_2} = 5/2R, 3/2R$ . La temperatura di equilibrio risulta essere T = 254.5 K.

Nel caso di un sistema non isolato il principio di aumento dell'Entropia non è d'aiuto in quanto esso fa riferimento all'Universo termodinamico, e quindi il sistema di per se può aumentare o diminuire la propria Entropia e la propria Energia Interna. Un'ulteriore osservazione possiamo ricavarla sempre dal I PTD. Nel caso in cui il sistema sia isolato termicamente vale la relazione tra lavoro (adiabatico) ed Energia Interna:

$$L^{ad} = -\Delta U$$

che porta a pensare che *tutta* l'Energia Interna possa alla fine essere trasformata in lavoro, utilizzando trasformazioni adiabatiche (anche non reversibili). Ma abbiamo già visto che un ciclo composto di sole trasformazioni adiabatiche (reversibili o non reversibili) non può esistere. Pertanto ci troviamo di fronte a due problemi:

- l'Energia Interna e l'Entropia non sono sempre in grado di dirci se un sistema si trova in una posizione di equilibrio stabile;

- non sappiamo quanto lavoro possa essere estratto da un sistema idrostatico.

### Energia Libera - Potenziale di Helmholtz



Figura 23: sistema in contatto con un unico

Prendiamo in considerazione un sistema termodinamico che compia una trasformazione qualsiasi da A a B, scambiando calore con un unico serbatoio a temperatura  $T_0$ . Per questa trasformazione calcoliamo la variazione di Entropia del Sistema

$$S(B) - S(A) = \int_{R}^{B} \frac{\delta Q}{T} \ge \int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T}$$

ma

$$\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_0} \int_{A}^{B} \delta Q \frac{Q}{T_0}$$

dove Q é il calore totale scambiato

con il serbatoio a  $T_0$ . Pertanto alla fine risulta

$$S(B) - S(A) \ge \frac{Q}{T_0}$$

Dal Primo Principio della Termodinamica

$$Q = U(B) - U(A) + L$$

quindi

serbatoio a  $T_0$ 

$$T_0[S(B) - S(A)] \ge [U(B) - U(A)] + L$$

da cui

$$L \le T_0[S(B) - S(A)] - [U(B) - U(A)]$$

Definiamo ora la funzione di stato termodinamico (rappresentata da coordinate del Sistema)

$$F = U - TS$$

che chiamiamo Energia Libera (o Potenziale di Helmholtz). In questo modo otteniamo la seguente espressione per il lavoro

$$L \le -[F(B) - F(A)] = -\Delta F$$

La variazione di Energia Libera rappresenta pertanto la quantità di lavoro che si può estrarre da un sistema.

Proviamo a fare i calcoli per la trasformazione appena vista nel caso in cui il sistema sia composto da gas perfetto. Calcoliamo la variazione di Energia Libera

$$\Delta F = \Delta U - T_0 \Delta S = 0 - T_0 \left[ nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) \right] = -nRT_0 \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

e per quanto visto

$$L \le -\Delta F = nRT_0 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Pertanto si ricava proprio che in una qualunque trasformazione in cui il sistema è in contatto con un solo serbatoio, il lavoro massimo che si possa estrarre è dato dalla trasformazione isoterma reversibile (cosa che abbiamo visto anche in un esercizio). Per quanto visto, ricordandoci che

$$\Delta S_U = \Delta S + \Delta S_{Amb} \to \Delta S = \Delta S_U - \Delta S_{Amb}$$

si ricava

$$L \le -\Delta F = -\Delta U + T_0 \Delta S = -\Delta U + T_0 \Delta S_U - T_0 \Delta S_{Amb}$$

ma

$$\Delta S_{Amb} = -\frac{Q}{T_0}$$

e sostituendo

$$L \le -\Delta U + Q + T_0 \Delta S_U = L + T_0 \Delta S_U$$

infine

$$T_0 \Delta S_U \ge 0$$

Questo risultato ci conferma il principio di aumento dell'entropia dell'Universo ( $\Delta S_U \geq 0$  in quanto  $T_0 \geq 0$ ), e ci conferma che per conoscere in quale direzione evolve il sistema dobbiamo conoscere cosa succede anche all'ambiente. Mentre invece il potenziale di Helmholtz è funzione solo delle coordinate termodinamiche del sistema. Infine si osserva quanto già visto: in una trasformazione irreversibile vi è un'inefficienza nel lavoro ottenuto.

Prendiamo ora in considerazione una trasformazione isocora irreversibile in cui il lavoro è nullo, possiamo affermare che Un sistema termodinamico a volume costante, in contatto termico con un serbatoio, evolve verso stati di Energia Libera decrescente; gli stati di Energia Libera minima rappresentano pertanto configurazioni di equilibrio termodinamico stabile, in quanto risulta

$$\Delta F \leq 0$$

Ma abbiamo visto che

$$\Delta F = -T_0 \Delta S_U$$

La variazione di Entropia dell'Universo per una trasformazione isocora irreversibile l'abbiamo già vista

$$\Delta S_U = c_V \left[ \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) + \left( \frac{T}{T_0} \right) - 1 \right]$$

per cui

$$-\Delta F = F(T) - F(T_0) = T_0 c_V \left[ \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) + \left( \frac{T}{T_0} \right) - 1 \right]$$

e quindi, a meno di una costante, la funzione F(T) vale

$$F(T) = T_0 c_V \left[ \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) + \left( \frac{T}{T_0} \right) - 1 \right]$$

ed è rappresentata in fig. 24, con un minimo a  $T = T_0$ , corrispondente quindi ad una posizione di equilibrio termodinamico stabile.



Figura 24: Potenziale di Helmholtz

Consideriamo ora trasformazioni infinitesime. Partiamo dall'espressione del lavoro in funzione dell'Energia Libera

$$\delta L \leq -dF = -dU + TdS + SdT$$

ma dal Primo Principio della Termodinamica

$$\delta L = \delta Q - dU \le -dU + TdS + SdT$$

da cui

$$\delta Q \le T dS + S dT$$

Possiamo assumere che il sistema compia una trasformazione sufficientemente piccola da essere in contatto con un solo serbatoio. Ne consegue che

$$\delta Q \le T dS$$

Ricordando che il Primo Principio della Termodinamica può essere scritto anche come

$$dU = TdS - pdV$$

e che per definizione  $\delta L = p_e dV$ , si ricava

$$p_e dV \le p dV$$

Quindi il lavoro e l'assorbimento di calore massimi si ottengono attraverso trasformazioni reversibili, risultato già osservato come conseguenza della disuguaglianza di Clausius (e che in ogni caso il Teorema di Carnot ci aveva già anticipato). In termini differenziali possiamo esprimere l'Energia Libera come

$$dF = -SdT - pdV$$

che ci riporta al valore nullo della variazione per  $V \in T$  costanti.

L'Energia Libera nasce dall'aver messo assieme il I ed il II Principio della Termodinamica, ma le applicazioni pratiche dal punto di vista della termodinamica dei sistemi fisici non sono molto utili, un sistema che non varia il proprio volume e la temperatura non ci dice molto... Analizziamo invece il caso di una trasformazione chimica, in cui il sistema viene mantenuto a volume costante ed in contatto con un serbatoio; in tal caso il lavoro meccanico del sistema è nullo e l'unica grandezza che cambia è il numero N di molecole di una specie chimica rispetto al numero totale n di moli del sistema. Il potenziale di Helmholtz F = F(T, V, N) viene descritto da tre variabili indipendenti, in quanto il numero di gradi di libertà del sistema aumenta secondo la regola delle fasi di Gibbs. Differenziando diventa

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right) dN = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right) dN = 0$$

che permette di determinare il punto di equilibrio stabile della reazione chimica in corrispondenza di  $(\partial F/\partial N) = 0$ , ovvero del minimo relativo del potenziale di Helmholtz. Quindi un "lavoro" il sistema lo fa (è una trasformazione chimica), ma solo l'energia libera può essere utilizzata per quello scopo.

## Entalpia Libera - Potenziale di Gibbs

L'Energia Libera rappresenta la parte di Energia Interna di un sistema che può essere trasformata in lavoro. Possiamo verificare se esista l'analogo dell'Energia Libera nel caso dell'Entalpia di un sistema. Partendo dal risultato già ottenuto per un sistema in contatto con un unico serbato<br/>io a temperatura  ${\cal T}_0$ 

$$T_0 \Delta S \ge \Delta U + L$$

e dalla definizione di Entalpia

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (pV)$$

si arriva alla disuguaglianza

$$L - \Delta(pV) \le -\Delta H + T_0 \Delta S$$

Definiamo, analogamente a quanto visto prima, la funzione di stato termodinamico

$$G = H - TS$$

si ricava

$$L - \Delta(pV) \le -\Delta G$$

Per un sistema che si trova in equilibrio termodinamico con un serbato<br/>io a pressione  $p_0$  e temperatura  $T_0$  costanti

$$L = p_0 \Delta(V) = \Delta(pV)$$

si ricava immediatamente:

$$\Delta G \leq 0$$

e pertanto anche in questo caso la conoscenza del potenziale di Gibbs porta alla determinazione dei possibili stati di equilibrio stabile.

Per un gas perfetto abbiamo trovato

$$dU = nc_V dT$$
 e  $dH = nc_p dT$ 

e conoscendo la relazione  $\gamma = c_p/c_V$  possiamo ricavarci una relazione tra i potenziali U e H per un gas perfetto (a meno di una costante)

$$H = \gamma U$$

Ricordiamo l'espressione generale per la variazione di Entropia di una mole di gas perfetto che può essere scritta nelle due forme diverse

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_0}{T} - R \ln \frac{p_0}{p} = c_V \ln \frac{T_0}{T} + R \ln \frac{V_0}{v}$$

per cui

$$(\Delta S)_p = c_p \ln \frac{T_0}{T}$$
 e  $(\Delta S)_V = c_V \ln \frac{T_0}{T}$ 

e quindi

$$(\Delta S)_p = \gamma(\Delta S)_V$$

A questo punto possiamo calcolare la variazione di Entalpia Libera a pressione costante

$$\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = \gamma \Delta U - T_0 \gamma (\Delta S)_V$$

e pertanto, assumendo anche in questo cas<br/>o ${\cal G}(T_0)=0$  come per l'Entalpia, si ricava

$$G(T) = \gamma F(T)$$

e quindi l'Entalpia Libera ha lo stesso andamento dell'Energia Libera e quindi troviamo anche in questo caso un minimo in  $T = T_0$ .

Anche il potenziale di Gibbs, come il potenziale di Helmholtz, riveste importanza nel caso delle reazioni chimiche, in cui stavolta è la pressione del sistema e non il suo volume ad essere mantenuta costante. Infine, passando ad una rappresentazione differenziale, si ricava

$$dG = d(H - TS) = d(U + pV - TS) = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

ed essendo TdS = dU + pdV si ottiene alla fine

$$dG = -SdT + Vdp$$

che ci riporta al valore nullo per trasformazioni a  $p \in T$  costanti.

Riassumendo, nelle lezioni precedenti avevamo descritto il Primo ed il Secondo Principio della Termodinamica in una sola espressione

$$dU = TdS - pdV$$

e, dopo aver introdotto l'Entalpia

$$dH = TdS + Vdp$$

Abbiamo ora due nuove espressioni

$$dF = -SdT - pdV$$

е

$$dG = -SdT + Vdp$$

Da queste, applicando la stessa identica procedura otterremo le Relazioni di Maxwell.

# **3.8** Lezione #16

### 3.8.1 Microstati e macrostati, Entropia di Boltzman

Prendiamo in considerazione un generico sistema idrostatico, caratterizzato da definiti valori di pressione, temperatura e volume. Pur non conoscendo le funzioni di stato termodinamico che lo descrivono, possiamo comunque associare al nostro sistema un particolare **Macrostato** termodinamico, caratterizzato appunto dai valori, misurati di  $p, V \in T$ . Se ora andiamo a considerare il nostro sistema come un insieme di N particelle, o molecole, possiamo definire come **Microstato** termodinamico una particolare configurazione delle N particelle, ad esempio la velocità e posizione di ognuna di esse in un certo istante. È abbastanza intuitivo pensare che ad un particolare macrostato possa corrispondere un numero maggiore di microstati, in quanto particolari combinazioni di queste N particelle possono comunque dare luogo allo stesso risultato in termini di  $p, T \in V$ .

Abbiamo già visto che pensare di poter descrivere microscopicamente un sistema termodinamico, partendo dai principi della meccanica newtoniana (o relativistica che dir si voglia), è sostanzialmente impossibile, visto l'enorme numero di gradi di libertà a disposizione. Invece, come abbiamo potuto verificare nel caso della teoria cinetica dei gas, la fisica statistica, sotto particolari condizioni ed utilizzando dei modelli *abbastanza semplici*, permette di valutare quantitativamente le caratteristiche termometriche che descrivono il nostro macrostato. In particolare, facendo le opportune semplificazioni, la fisica statistica permette di trovare il numero di microstati  $\omega_i$  appartenenti al Macrostato *i-esimo*.

Dalla termodinamica classica abbiamo visto che, nel caso di un sistema idrostatico termicamente isolato dall'ambiente, la sua variazione di Entropia può essere solamente positiva (trasformazioni irreversibili) o al più nulla (trasformazioni reversibili), pertanto il sistema passa da un macrostato ad un altro con Entropia maggiore (o uguale). Boltzman ha dimostrato l'esistenza di una relazione tra Entropia e numero di microstati di un particolare macrostato e verificato che questo spostamento va nella direzione dell'aumento del numero di microstati appartenenti al macrostato. Quando si raggiunge la condizione in cui il numero di microstati è massimo, il sistema idrostatico si trova in uno stato di equilibrio a Entropia massima, da cui non può più spostarsi. L'Entropia di Boltzman è così definita:

$$S = k \ln w$$

dove k è al momento una costante di proporzionalità. Noi non dimostreremo questo risultato, ma ci limiteremo a giustificarlo dal punto di vista dimensionale.



Figura 25: possibili distribuzioni di tre palline nei due semispazi

Vediamo intanto la grandezza  $\omega$ che chiamiamo **probabilità termodinamica**. Il motivo per cui parliamo di probabilità termodinamica è dovuto al fatto che la probabilità classica viene definita come il rapporto tra i casi favorevoli e quelli possibili, ergo  $0 \le p \le 1$ , mentre  $\omega$  rappresenta il numero di possibili stati termodinamici (e pertanto è un numero intero, e come vedremo **molto** maggiore di 1). Dobbiamo quindi conciliare questa grandezza,

di tipo probabilistico con l'Entropia che è una grandezza estensiva, essendo dimensionalmente data dal rapporto tra calore (estensivo) e temperatura (intensivo). Quindi dati due sistemi indipendenti  $S_1$  ed  $S_2$ , l'Entropia totale  $S = S_1 + S_2$ . D'altra parte, invece, sappiamo che la probabilità di due sistemi indipendenti è data dal prodotto delle probabilità. Pertanto assumendo  $S = S(\omega)$  deve risultare

$$S(\omega) = S(\omega_1 \omega_2) = S(\omega_1) + S(\omega_2)$$

La relazione cercata trova soluzione nella funzione logaritmo. Ponendo infatti

$$S \propto \ln \omega$$

si ottiene quanto cercato in quanto

$$\ln \omega_1 \omega_2 = \ln \omega_1 + \ln \omega_2$$

Entriamo ora nel dettaglio della definizione di microstati, partendo da una rappresentazione molto semplice che però ci permette di arrivare a risultati importanti. Supponiamo di avere un sistema idrostatico composto da tre molecole di gas che poniamo in un contenitore. Ad un certo istante lo dividiamo a metà con un con un setto [fig. 25] e andiamo a vedere quante molecole si trovano da una parte e dall'altra del setto. Noi lo faremo misurando la pressione misurata sulla parete sinistra del volume del contenitore che è data dagli urti delle molecole ivi presenti. Disegnamo i casi possibili, che rappresentano i nostri possibili microstati. Nel caso 4 non ci sono molecole e la pressione è nulla, nei casi 1, 5 e 7 vi è una sola molecola, nei casi 2, 6 e 8 due molecole ed infine, nel caso 3 tre molecole. Nell'ipotesi in cui le molecole abbiano tutte la stessa massa e la stessa velocità quadratica media, esse risultano indistinguibili e pertanto la pressione nei casi 1, 5 e 7 sarà la stessa (e lo stesso per la pressione nei casi 2, 6 e 8) e avremo quindi quattro diversi macrostati, mentre ad ognuno di questi macrostati corrispondono un numero diverso di microstati. Il postulato fondamentale della fisica statistica afferma che i microstati di un sistema termodinamico isolato sono equiprobabili. Esso emerge come conseguenza della nostra parziale conoscenza dello stato iniziale del sistema, che abbiamo visto essere così complesso da non poter essere prevedibili né lo stato iniziale né la sua evoluzione. Se i microstati sono equiprobabili, possiamo legare tra loro la probabilità termodinamica e quella classica:

e riempire la tabella 1

i	sinistra	destra	$\omega_i$	$p_i$
0	0	3	1	0.12
1	1	2	3	0.38
2	2	1	3	0.38
3	3	0	1	0.12
		Totale	8	1

Tabella 1: Numero di microstrati  $\omega_i$  per ogni macrostato *i-esimo* 

$$p_i = \frac{\omega_i}{\sum_i \omega_i}$$

Osserviamo innanzitutto che se abbiamo N molecole, il numero totale di macrostati è dato da N + 1 (il che è ragionevole pensando che ogni molecola in più cambia il macrostato in quanto aumenta la pressione del sistema). mentre il numero totale di possibili microstati è

$$\sum_{i=0}^{3} \omega_i = 8$$

Quando il numero di molecole aumen-

ta, non possiamo più pensare di *disegnare* tutte le possibili situazioni, come fatto per le tre molecole, ma dobbiamo chiedere aiuto al calcolo combinatoriale. Questo ci dice che le possibili combinazioni di i molecole presenti nel volume a sinistra, avendo a disposizione N molecole è dato dalla formula

$$\binom{N}{i} = \frac{N!}{i! \left(N-i\right)!}$$

mentre il numero totale di disposizioni possibili di N molecole in i caselle è  $D'_{N,i} = i^N$ . Pertanto nel caso sopra abbiamo effettivamente per le combinazioni e disposizioni:

$$\frac{3!}{i!(3-i)!} = \{1,3,3,1\} \quad e \quad D'_{3,2} = 2^3 = 8$$

Se ora facciamo il caso di dieci molecole, cominciamo a vedere che cosa significa questo dal punto di vista della popolazione dei macrostati a nostra disposizione. Se nel caso di tre molecole la probabilità triplica per le situazioni meno estreme, cosa succede nel caso di dieci? Costruiamo la tabella, stavolta facendoci aiutare dalle formule sopra scritte, ed otteniamo la tabella 2. Utilizzando due sole cifre significative dopo la virgola risulterebbe che la

i	sinistra	destra	$\omega_i$	$p_i$
0	0	10	1	0.00
1	1	9	10	0.01
2	2	8	45	0.04
3	3	7	120	0.12
4	4	6	210	0.21
5	5	5	252	0.25
6	6	4	210	0.21
7	7	3	120	0.12
8	8	2	45	0.04
9	9	1	10	0.01
10	10	0	1	0.00
		Totale	1024	1

Tabella 2: Caso di 10 palline: ultima colonna la probabilità

probabilità di avere 0 (o 10) molecole nella parte sinistra del volume è nulla. Ovviamente nulla non è, è solo che noi abbiamo arrotondato la cifra. Ma in ogni caso la probabilità del macrostato più probabile, quello con cinque molecole per parte, è 252 volte maggiore! Vediamo quindi che il macrostato con il maggior numero di microstati è quello per cui la metà delle molecole sta da una parte e metà dall'altra. Questo non significa che il sistema sia sempre nel macrostato 5, ma solo che il macrostato 5 è quello più probabile tra tutti i possibili macrostati in cui il sistema si può trovare.

Facciamo a questo punto il ragionamento inverso. Abbiamo un contenitore, diviso a metà da un setto. A sinistra abbiamo N molecole, mentre a destra c'è il vuoto. Se avessimo un misuratore di pressione sul lato sinistro, otterremmo sempre lo stesso valore di  $p \propto N$ . Pertanto, quanti sono i possibili macrostati? Ovviamente uno solo. Quanti sono i possibili microstati? Anche in questo caso abbiamo un solo microstato, visto che nessuna delle molecole può spostarsi nell'altra metà del volume. In questo caso chiameremo il nostro macrostato N e il numero di microstati  $\omega_N = 1$ . L'Entropia di questo macrostato è quindi:

$$S_N = k \ln \omega_N = k \ln 1 = 0$$

Ora rompiamo il setto. Le N molecole possono disporsi in modo casuale sia a destra che a sinistra, per cui avremo N + 1 possibili macrostati, ognuno di questi con probabilità termodinamiche definite dal calcolo combinatoriale, mentre il numero totale di possibili microstati è  $2^N$ . Se potessimo misurare la pressione del gas, supponendo di avere a disposizione uno strumento sensibilissimo, troveremmo ad istanti diversi valori diversi di pressione, proporzionali al numero di molecole presenti nella parte di sinistra. Con un misuratore di pressione normale, invece, misuriamo in media una pressione che è circa la metà della pressione iniziale. Perché? Perché abbiamo visto che il calcolo combinatoriale ci dà come valore più probabile proprio il valore medio, quello corrispondente al macrostato i = N/2. Anche gli altri macrostati sono popolati, ma come possiamo vedere dal caso di sole 10 molecole, sono comunque gli stati più vicini al valore centrale. E l'Entropia del nostro sistema quanto vale ora? Se la calcoliamo con l'equazione di Boltzman, troviamo

$$S_i = k \ln \omega_i$$

pertanto troviamo che l'Entropia varia da S = 0 a  $S_i \ge 0$  a seconda del macrostato che noi misuriamo in un particolare momento. Quindi, come primo risultato troviamo quanto sappiamo già dalla termodinamica classica, ovvero che l'Entropia di un sistema isolato può solo aumentare. Proviamo ora a calcolare l'Entropia del macrostato più probabile, quello con  $i = \frac{N}{2}$ 

$$\omega_{\frac{N}{2}} = \binom{N}{\frac{N}{2}} = \frac{N!}{(\frac{N}{2})!(\frac{N}{2})!} = \frac{N!}{((\frac{N}{2})!)^2}$$

Con N=3, 10 abbiamo visto che possiamo facilmente fare i calcoli, ma cosa succede se abbiamo una mole di gas che contiene  $N = 6.022 \times 10^{23}$  molecole? E quanto vale il fattoriale di un numero simile? Vi basti sapere che il numero 100! fa *saltare* la maggioranza dei calcolatori tascabili (perché hanno solo due cifre a disposizione per la notazione scientifica). Il fattoriale di un numero con 23 zeri è, molto banalmente, **inimmaginabile**... Dobbiamo farci aiutare (ancora una volta) dalla matematica, in particolare dalla funzione ln N! che è approssimabile mediante la formula di Stirling, per N abbastanza grande (quanto?).

$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$$

L'espressione generale per il macrostato *i-esimo* è

$$\ln \omega_{i} = \ln \frac{N!}{i! (N-i)!}$$
  

$$\simeq \ln N! - [\ln(N-i)! + \ln i!]$$
  

$$= N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - [i \ln i - i + \frac{1}{2} \ln(2\pi i) + (N-i) \ln(N-i) - (N-i) + \frac{1}{2} \ln(2\pi (N-i))]$$
  

$$= N \ln N - i \ln i - (N-i) \ln(N-i) + \frac{1}{2} \ln \frac{N}{2\pi i (N-i)}$$

Applicata al caso  $\frac{N}{2}$  la formula ci permette di ricavare

$$\ln \omega_{\frac{N}{2}} = \ln \frac{N!}{[(\frac{N}{2})!]^2}$$
  

$$\simeq \ln N! - 2 \ln (\frac{N}{2})!$$
  

$$= N \ln N - \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{N}{2\pi (\frac{N}{2})^2}$$
  

$$= N \ln 2 + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi N}$$

Trascurando il termine correttivo (per  $N\gg 1)$  l'Entropia del sistema con maggiore probabilità è data da

$$S_{N/2} \simeq k N \ln 2$$

Attenzione(!), questa approssimazione ci porta a conclusioni sbagliate (ma lo vediamo dopo). Se ora facciamo la differenza tra l'Entropia dello stato iniziale e quella dello stato finale, troviamo

$$\Delta S = S_{N/2} - S_N = kN\ln 2$$

ma noi abbiamo già visto che la variazione di Entropia nel caso dell'espansione libera di un gas perfetto è

$$\Delta S = nR\ln 2$$

Pertanto, questa ipotesi di molecole identiche che si comportanto come un gas ideale porta allo stesso risultato quantitativo se noi poniamo

$$k = nR/N = R/N_A = 1.381 \times 10^{-23} J/K$$

con  $N_A$  numero di Avogadro. k assume il nome di costante di Boltzman.

In realtà il gas, come possiamo ben immaginare, non si trova sempre nella situazione in cui abbiamo esattamente N/2 molecole da una parte e dall'altra, pertanto l'approssimazione fatta (aver tolto il termine correttivo dalla formula di Stirling) ci porta ad un risultato sbagliato. Infatti il calcolo combinatoriale ci dice che

$$\sum_{i=0}^{N} \omega_i = 2^N \to \ln(2^N) = N \ln 2$$

mentre l'approssimazione sbagliata finisce per assegnare lo stesso numero al solo macrostato più probabile i = N/2.

Infatti, l'espansione libera non porta il sistema solo a  $\omega_{N/2}$ , ma a tutti i possibili N + 1 macrostati sebbene con diversa probabilità  $\omega_i$ . Quindi posso associare l'Entropia a tutte le **possibilità** di uno stato termodinamico. Questa visione contrasta con la visione di **disordine**, spesso citata quando si parla di Entropia. Ad esempio non c'è nulla di più ordinato di un Universo in totale equilibrio termodinamico, con un'unica temperatura (e quindi morto!). Meglio parlare di Entropia come tendenza verso stati termodinamici (macrostati) in cui si hanno a disposizione un maggior numero di stati dinamici possibili (microstati). Ma allora, come mai quando noi facciamo espandere liberamente il gas troviamo sempre la stessa pressione? Semplicemente perché i possibili macrostati in cui si viene a trovare gas dopo l'espansione libera seguono la statistica binomiale (che con questi numeri diventa una gaussiana). Ebbene, se facciamo l'ipotesi di avere una mole di gas ( $N = 6.022 \times 10^{23}$  molecole), essendo p = 0.5 la probabilità che ogni molecola si trovi da una parte o dall'altra del volume, avremo la distribuzione con valore medio  $\mu = Np = \frac{N}{2} = 3.011 \times 10^{23}$  e deviazione standard

$$\sigma = \sqrt{Np(1-p)} = \sqrt{6.022 \times 10^2 3 * 0.5 * 0.5} = 3.88 \times 10^{11}$$

Sappiamo che il 99.99% delle possibilità è compreso entro  $3\sigma$  e pertanto l'incertezza sul numero N/2 è 10 ordini di grandezza più piccola del valore stesso. Se misuriamo la pressione, dovremmo avere una accuratezza di **dodi-**ci ordini di grandezza nello strumento utilizzato per la misura per vedere differenze dell'1%. Pertanto la pressione che noi misuriamo è praticamente sempre la stessa, indipendentemente dal macrostato in cui si trovano le molecole nel volume.

Proviamo ad utilizzare la formula di Stirling per valori di N per i quali il calcolo combinatoriale risulta possibile. Nella tabella 3 abbiamo calcolato il numero di microstati nel macrostato più probabile ( $\omega_{N/2}$ ) utilizzando Stirling corretto e Stirling senza il termine correttivo (bad). A fianco dei valori calcolati vi è l'errore associato come differenza tra il valore esatto e quello approssimato, pesato dal valore esatto. Intanto date un'occhiata a come aumenta il numero di microstati...

### 3.8.2 Equilibrio termico e temperatura

In un sistema isolato l'Entropia aumenta, fino a quando raggiungerà un valore massimo, e a quel punto il sistema avrà raggiunto il suo stato di equilibrio termodinamico, in quanto non potrà evolvere in altre direzioni, come nel caso già visto dell'espansione libera. Nel caso di due sistemi in contatto tra loro, l'Entropia è ancora un buon parametro per stabilire in quale direzione va la trasformazione termodinamica nel suo complesso, ma **solo** se prendiamo in considerazione l'Entropia dell'Universo, e non quella del singolo sistema. Uno dei due sistemi può anche essere un serbatoio, ed il risultato non cambia. L'Entropia dell'Universo aumenta fino al massimo raggiungibile;

N	$\omega_{N/2}$	Stirling	error $(\%)$	Stirling (bad)	error $(\%)$
10	2.52E + 02	2.58E + 02	2.5%	1.02E+03	306.3%
20	1.85E + 05	1.87E + 05	1.3%	1.05E+06	467.5%
30	1.55E + 08	1.56E + 08	0.8%	$1.07E{+}09$	592.2%
40	1.38E+11	1.39E+11	0.6%	1.10E+12	697.6%
50	1.26E + 14	1.27E + 14	0.5%	1.13E+15	790.7%
60	1.18E+17	1.19E+17	0.4%	1.15E+18	874.9%
70	1.12E + 20	1.13E + 20	0.4%	1.18E+21	952.3%
80	1.08E+23	1.08E + 23	0.3%	1.21E+24	1024.5%
90	1.04E+26	1.04E + 26	0.3%	1.24E+27	1092.3%
100	1.01E+29	1.01E+29	0.3%	1.27E+30	1156.5%

Tabella 3: coefficiente binomiale calcolato con la formula di Stirling (con e senza termine correttivo)

essa determina l'Equilibrio termico, ovvero il raggiungimento della stessa temperatura, come visto con il Principio Zero della Termodinamica.

Consideriamo due sistemi in contatto termico, isolati termodinamicamente dall'Universo. I due sistemi hanno Energia Interna  $U_1$  ed  $U_2$ . L'Energia Interna totale dei due sistemi è  $U = U_1 + U_2$  e si conserva per il Primo Principio della Termodinamica. Essi possono solo scambiare calore tra loro e la variazione di Energia Interna di ognuno dei due sistemi è  $\Delta U_i = Q_i - L_i$ . Per quanto detto

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

ed essendo  $L_1 = L_2 = 0$ , risulta immediatamente  $Q_1 = -Q_2$ .

Supponiamo che il primo sistema si trovi in un macrostato che ha  $\omega_1(U_1)$ microstati ed analogamente il secondo sistema si trovi in un macrostato con  $\omega_2(U_2)$  microstati. Poiché i due sistemi sono indipendente, all'ininizio il sistema nel suo complesso si troverà in un macrostato U con

$$\omega(U) = \omega_1(U_1) \times \omega_2(U_2)$$

microstati. Mettendo in contatto i due sistemi, questi tenderanno a raggiungere il sistema con massima probabilità termodinamica. Deriviamo quindi  $\omega$ rispetto ad  $U_1$  (possiamo derivare anche rispetto ad  $U_2$  e non cambierebbe nulla) e poniamo a zero la derivata. Poiché un sistema può avere probabilità nulla, ma deve necessariamente avere un massimo, la derivata nulla rappresenta certamente un massimo per la probabilità).

$$\frac{d\omega(U)}{dU_1} = \frac{d\omega_1(U_1)\omega_2(U_2)}{dU_1} = \frac{d\omega_1(U_1)}{dU_1}\omega_2(U_2) + \omega_1(U_1)\frac{d\omega_2(U_2)}{dU_1} = \frac{d\omega_1(U_1)}{dU_1}\omega_2(U_2) + \omega_1(U_1)\frac{d\omega_2(U_2)}{dU_2}\frac{dU_2}{dU_1} = 0$$

ma  $\Delta U_1 = -\Delta U_2$  e pertanto  $dU_2/dU_1 = -1$  e quindi

$$\frac{d\omega_1(U_1)}{dU_1}\omega_2(U_2) - \omega_1(U_1)\frac{d\omega_2(U_2)}{dU_2} = 0$$

Se ora dividiamo tutto per  $\omega_1 \omega_2$  si ottiene

$$\frac{1}{\omega_1}\frac{d\omega_1}{dU_1} - \frac{1}{\omega_2}\frac{d\omega_2}{dU_2} = 0$$

da cui infine

$$\frac{d\ln\omega_1}{dU_1} = \frac{d\ln\omega_2}{dU_2}$$

Ma l'Entropia di Boltzman è definita come

$$S = k_b \ln \omega$$

e, nel caso dei due sistemi, non essendoci lavoro si ha per entrambi

$$dU_i = T_i dS_i = T_i k_b \ d\ln\omega_i$$

e quindi

$$\frac{1}{k_b T_1} = \frac{d \ln \omega_1}{dU_1} = \frac{d \ln \omega_2}{dU_2} = \frac{1}{k_b T_2} \to T_1 = T_2$$

pertanto abbiamo trovato quanto ci aspettavamo: l'equilibrio termodinamico si raggiunge quando i due sistemi hanno la stessa temperatura. Questo risultato si ottiene anche nel caso di un sistema in contatto con un serbatoio, con l'unica differenza che la temperatura di equilibrio non è intermedia tra i due sistemi, ma è quella del serbatoio, come già visto. L'Entropia del sistema però non è più una buona funzione di stato per descrivere l'evoluzione del sistema stesso in quanto il sistema può aumentare o diminuire la propria Entropia.

### 3.8.3 Entropia e probabilità: La fine di un Principio

Nel momento in cui noi abbiamo definito l'Entropia di Boltzman, abbiamo decretato la fine del Principio di aumento dell'Entropia! Ora l'Entropia non è più conseguenza degli enunciati (di Kelvin-Plank, di Clausius, di Carathéodory) della Termodinamica Classica, ma è *solo* l'espressione di una probabilità termodinamica, legata a qualche espressione della distribuzione dei gradi di libertà del nostro sistema descritto dalla Fisica Statistica. Infatti a questo punto nulla vieta che, da un punto di vista probabilistico, il sistema passi da un macrostato ad un altro anche se il secondo ha meno microstati del primo. In pratica, se noi ipotizziamo di avere un sistema con all'inizio esattamente N/2 molecole in ciascuna delle due metà di un volume V isolato dall'ambiente, nulla vieta che n molecole si spostino da un volume all'altro con conseguente diminuzione dell'Entropia. Infatti

$$\Delta S = S_{\frac{N}{2}-n} - S_{\frac{N}{2}} = k \left( \ln \frac{\omega_{\frac{N}{2}-n}}{\omega_{\frac{N}{2}}} \right) < 0 !$$

dove  $S_{\frac{N}{2}}$  è l'Entropia dello stato iniziale ed  $S_{\frac{N}{2}-n}$  quella dello stato finale. E quindi abbiamo **dimostrato** che la variazione di Entropia dell'Universo diminuisce.

Ma, di quanto diminuisce? E soprattutto qual è la probabilità che questo accada? Per farlo utilizziamo quanto abbiamo imparato più sopra, sfruttando l'approssimazione di Stirling. Abbiamo già calcolato

$$\ln \omega_{\frac{N}{2}} \simeq N \ln 2 + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi N}$$

Dobbiamo ora trovare

$$\ln \omega_{\frac{N}{2}-n} = \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}-n\right)! \left(N-\left(\frac{N}{2}-n\right)!\right)}$$

$$= \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}-n\right)! \left(\frac{N}{2}+n\right)!}$$

$$\simeq \ln N! - \ln\left(\frac{N}{2}-n\right)! - \ln\left(\frac{N}{2}+n\right)!$$

$$= N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - \left(\frac{N}{2}-n\right) \ln\left(\frac{N}{2}-n\right) + \left(\frac{N}{2}-n\right) - \frac{1}{2} \ln\left(2\pi(\frac{N}{2}-n)\right) - \left(\frac{N}{2}+n\right) \ln\left(\frac{N}{2}+n\right) + \left(\frac{N}{2}+n\right) - \frac{1}{2} \ln\left(2\pi(\frac{N}{2}+n)\right)$$

$$= N \ln N - \frac{N}{2} \ln\left(\frac{N}{2}-n\right) \left(\frac{N}{2}+n\right) - n \ln \frac{\frac{N}{2}+n}{\frac{N}{2}-n} + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi N}$$

$$= N \ln N - \frac{N}{2} \ln\left(\left(\frac{N}{2}\right)^{2}-n^{2}\right) - n \ln \frac{1+\frac{2n}{N}}{1-\frac{2n}{N}} + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi N}$$

Se ora facciamo l'approssimazione al primo ordine, essendo  $n \ll N$  possiamo trascurare il termine  $n^2$ . Inoltre, possiamo utilizzare lo sviluppo in Serie di Taylor, ponendo  $x = \frac{2n}{N}$ 

$$\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) = \ln(1+x) - \ln(1-x)$$

e sapendo che

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots$$

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \cdots$$

scrivere

$$\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) = 2\left[x + \left(\frac{x^3}{3}\right) + \left(\frac{x^5}{5}\right) + \cdots\right]$$

ed anche qui ci fermiamo al primo ordine per cui

$$\ln\frac{1+\frac{2n}{N}}{1-\frac{2n}{N}} \simeq \frac{4n}{N}$$

che ci permette di scrivere la variazione di Entropia cercata come

$$\ln \omega_{\frac{N}{2}-n} = N \ln 2 - \frac{4n^2}{N} + \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi N}$$
$$\Delta S = S_{\frac{N}{2}-n} - S_{\frac{N}{2}} = k \left( \ln \omega_{\frac{N}{2}-n} - \ln \omega_{\frac{N}{2}} \right) = -\frac{4kn^2}{N} < 0 \; !$$

Vediamo ora un esempio concreto. Abbiamo una mole di gas,  $N = 6.022 \times 10^{23}$ . Come già visto, si ottiene subito il valore medio  $\mu = 3.011 \times 10^{23}$  e la deviazione standard  $\sigma = 3.88 \times 10^{11}$ . Possiamo quindi costruire la tabella [4] per il calcolo della probabilità di discostarsi dal valore medio di un numero di molecole  $n = m\sigma$  con m = 1, ..., 10 e calcolare la corrispondente variazione di Entropia.

Tabella 4: Probabilità e corrispondente variazione di Entropia

m	$  P(\pm m\sigma)  $	$1 - P(\pm m\sigma) \mid \Delta S (J/K)$
1	6.827E-01	3.173E-01   -1.381E-23
2	9.545E-01	$4.550 \text{E-}02 \mid -5.524 \text{E-}23$
3	9.973E-01	2.700E-03   -1.243E-22
4	9.999E-01	6.334E-05   -2.210E-22
5	1.000E+00	5.733E-07   -3.452E-22
6	1.000E+00	1.973E-09   -4.971E-22
6	1.000E+00	1.973E-09   -4.971E-22
8	1.000E+00	0.000E+00   -8.838E-22
9	1.000E+00	0.000E+00   -1.119E-21
10	1.000E+00	0.000E+00   -1.381E-21

# 3.8.4 Terzo Principio della Termodinamica (Enunciato di Nerst-Simon)

L'enunciato di Nerst-Simon del Terzo Principio della termodinamica è il seguente:

La variazione di Entropia associata ad una trasformazione isoterma reversibile di un sistema tende a zero al tendere a zero della temperatura assoluta. Possiamo facilmente riformulare la frase dicendo che "l'Entropia raggiunge un valore finito al tendere a zero della temperatura assoluta". Il passo successivo è imporre che questo valore finito venga definito essere uguale a zero... (secondo la definizione di Max Plank, ma questo discorso riguarda la fisica statistica ed esula dai nostri compiti). Vi sono diversi modi di enunciare questo principio, quello appena enunciato maggiormente si avvicina all'approccio della Termodinamica classica in quanto si tratta sostanzialmente di un corollario del Teorema di Carnot da cui abbiamo ricavato

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} \le 0$$

con  $Q(Q_0)$  il calore assorbito (ceduto) alla temperatura  $T(T_0)$ . Da qui si è ricavato il concetto di temperatura assoluta

$$T = -T_0 \frac{Q}{Q_0}$$

Immaginiamo ora di avere un frigorifero di Carnot che assorba calore infinitesimo da un sistema a  $T < T_0$ . L'equazione sopra trovata, scritta in forma differenziale diventa

$$T = -T_0 \frac{\delta Q}{\delta Q_0}$$

Ne consegue che per arrivare allo zero assoluto dobbiamo assorbire un calore  $\delta Q$  nullo dal sistema, ma se non assorbo calore dal sistema, come posso abbassarne la temperatura? Vediamo allora due conseguenze dell'enunciato di Nerst-Simon: all'avvicinarsi a zero della temperatura assoluta l'Entropia del sistema risulta funzione solo della temperatura ed inoltre la capacità termica del sistema si annulla.

Al solito definiamo l'Entropia come funzione di due variabili S = S(T, X)con T la temperatura assoluta ed X una qualsiasi altra variabile. Dalla figura 26 osserviamo cosa succede nel caso (a)  $S(0, X_1) \neq S(0, X_2)$ , in cui l'Entropia abbia valori diversi a T = 0 per diversi valori di X, e nel caso (b)  $S(0, X_1) = S(0, X_2) = S(0)$ , in cui l'Entropia abbia un unico valore a T = 0, indipendente da X. Nel caso (a) è possibile raggiungere lo zero assoluto attraverso un numero finito di trasformazioni reversibili (isoterme e adiabatiche), mentre nel caso (b) questo non è possibile perché avvicinandoci allo zero assoluto il calore assorbito (e la conseguente variazione di Entropia) durante l'isoterma diventa sempre più piccolo e sono necessari un numero infinito di trasformazioni. Pertanto, se assumiamo valido l'enunciato di Nerst-Simon

$$\lim_{T \to 0} \left[ S(T, X_1) - S(T, X_2) \right] = \lim_{T \to 0} \Delta S = 0$$

ne consegue che  $T \to 0$  implica  $S \to cost$  e quindi

$$S(0,X) = S(0)$$

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Image from: <u>"Third law of thermodynamics"</u> by Adwaele. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Commons



Figura 26: Come raggiungere la temperatura dello zero assoluto mediante trasformazioni isoterme reversibili $^{16}$ 

Si badi bene che questo risultato non implica assolutamente che S(0) = 0 ma solo che  $\Delta S = 0$ . L'entropia, da un punto di vista classico, potrebbe avere un valore finito allo zero assoluto.

La capacità termica di una sostanza è definita da

$$C_X(T) = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_X \le \left(\frac{TdS}{dT}\right)_X = \left(\frac{dS}{d\log T}\right)_X$$

ma per  $T \to 0 \implies d \log T \to -\infty$ e per il III PTD deve essere dS = 0e quindi

$$C_X(0) = \lim_{T \to 0} \left(\frac{dS}{d\log T}\right)_X = 0$$

All'avvicinarsi a zero della temperatura assoluta non si può più scambiare calore con il sistema e pertanto, come già osservato poco fa, risulta impossibile diminuirne la temperatura togliendogli calore.

Paradossalmente, l'equazione di stato dei gas perfetti NON soddisfa il Terzo Principio della Termodinamica. Infatti abbiamo visto che

$$S(T,V) = nc_V \ln T + nR \ln V + c$$

il limite per  $T \to 0$  diverge ed  $S(0V) \to -\infty$ . Questo fatto non ci deve stupire in quanto sappiamo che il modello a gas perfetto non va bene a basse temperature dove tutti i gas tendono a liquefare e solidificare. Se un modello di sistema idrostatico viola il Primo o il Secondo Principio della Termodinamica, deve essere scartato, ma se viola il Terzo Principio allora possiamo solo constatare la limitata validità del modello stesso.

# 3.8.5 Interdipendenza tra l'Energia Interna e l'EoS dei Sistemi Idrostatici

Quando abbiamo studiato l'Entropia dei sistemi idrostatici, abbiamo visto che il Teorema di Schwarz impone che l'Energia Interna e l'EoS siano coerenti
con il I e il II Principio della Termodinamica, e pertanto le due equazioni che li descrivono non possono essere indipendenti.

Possiamo verificare il caso dei gas perfetti per i quali conosciamo l'EoS e sappiamo che l'Energia Interna è funzione della Temperatura

$$pV = nRT$$
 e  $U = U(T)$ 

La prima equazione deriva dalle osservazioni sperimentali di Gay-Lussac, Charles, Boyle e Avogadro, mentre la seconda equazione nasce dall'osservazione sperimentale dell'espansione libera di Joule - Thomson.

Vogliamo dimostrare che queste due relazioni sono interdipendenti, nel senso che la prima implica necessariamente la seconda e viceversa. Per farlo passiamo sempre dall'espressione del I e II PTD

$$dU = TdS - pdV$$

sviluppando dU in funzione di  $T \in V$ 

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

e sostituendo si ottiene

$$TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} + p\right] dV$$
$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} + p\right] dV$$

per cui, ricordando l'espressione per il differenziale di S, risulta

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

е

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]$$

Applichiamo ora il teorema di Schwarz:

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

proseguendo

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

e semplificando

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

risultato già ottenuto quando abbiamo studiato la relazione generale tra  $c_V$  e  $c_p$ , ma in quel caso siamo partiti da  $\delta Q$  in quanto NON conoscevamo ancora la funzione Entropia ed avevamo preso in considerazione la pressione esterna ed un'approssimazione sul comportamento lineare della pressione per arrivare a quel risultato. Qui invece Il risultato appena trovato ha validità generale, non avendo fatto alcuna ipotesi sul sistema idrostatico ed avendo utilizzato l'espressione per il I ed il II PTD.

Applichiamo ora l'EoS del gas perfetto pV = nRT a quanto appena trovato

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V} - p = 0$$

l'Energia Interna di un gas perfetto NON dipende dal volume U(T, V) = U(T). Lo stesso vale per l'Entalpia, in quanto

$$H = U + pV = U(T) + nRT = H(T)$$

Viceversa se partiamo da U = U(T) risulta immediatamente

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \longrightarrow \quad T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p$$

e pertanto la temperatura risulta direttamente proporzionale alla pressione (in qualunque punto si vada a calcolare la derivata della pressione rispetto alla temperatura), come descritto dall'EoS. Possiamo ora ottenere un risultato simile tra T e V utilizzando l'Entalpia al posto dell'Energia Interna, sempre partendo dal I e II PTD

$$dH = TdS + Vdp$$

sviluppando dH in funzione di  $T \in p$ 

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

e sostituendo si ottiene

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

Applichiamo Schwarz

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \right)_p$$

proseguendo

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} - \frac{\partial V}{\partial T} \right]_p$$

e semplificando

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

A questo punto facciamo l'ipotesi che l'Entalpia sia funzione solo della temperatura  ${\cal H}={\cal H}(T)$  per cui

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \longrightarrow \quad T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V$$

e la temperatura risulta direttamente proporzionale al volume. Mettendo assieme le due espressioni si ricava

 $pV \propto T$ 

# 4 Elementi di Meccanica dei Fluidi

## 4.2 Lezione #18

### 4.2.4 Equazione di Continuitià

Abbiamo già visto a suo tempo che, data una grandezza scalare m, il **Flusso** di m viene definito come

$$\vec{j} = \frac{d^2m}{dAdt}\vec{u}$$

dove  $\vec{u}$  è il versore parallelo a  $\vec{j}$ . Se *m* rappresenta la massa di un fluido, abbiamo definito la densità  $\rho = dm/dV = d^2m/dAdr$  (in cui l'elemento infinitesimo di volume e' definito come il prodotto della superficie per un tratto infinitesimo dr parallelo a  $\vec{u}$ ). Sostituendo,

$$\vec{j} = \frac{d^2m}{dA \ dt} \vec{u} = \frac{\rho dA \ dr}{dA \ dt} \vec{u} = \rho \frac{dr}{dt} \vec{u} = \rho \vec{v}$$

Il flusso  $\vec{j}$  è quindi una densità di corrente. Integrando la (densità di) corrente su una superficie A qualsiasi, si ottiene la quantità di m che attraversa la superficie A nel tempo t, detta anche **portata** 

$$\frac{dm}{dt} = \int_{A} \vec{j} \cdot \vec{n} \, dA = \int_{A} \rho \, \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA$$

con  $\vec{n}$  il versore perpendicolare alla superficie dA. Ma che cosa succede quando l'integrale viene fatto su una superfice chiusa? Analogamente a quanto visto per l'Energia Interna di un sistema idrostatico, l'integrale della corrente darà come risultato la quantità di massa m che esce dalla superficie chiusa, che dovrà essere uguale alla diminuzione di massa M all'interno della superficie stessa, pertanto:

$$\frac{dm}{dt} = \oint_{A} \rho \ \vec{v} \cdot \vec{n} \ dA = -\frac{dM}{dt} = -\frac{d}{dt} \int_{V} \rho dV \tag{11}$$

avendo calcolato M come l'integrale della densità su tutto il volume Vracchiuso da A

$$M = \int_{V} \rho dV$$

La relazione appena trovata è un'eguaglianza tra un integrale di superficie ed un integrale di volume. Ci aiuta in questo il **Teorema della Divergenza** che dimostra che, dato un vettore  $\vec{j}$ :

$$\oint_A \vec{j} \cdot \vec{n} \, dA = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \, dV$$

Applicato all'eq. (11) il teorema ci permette di scrivere

$$\int_{V} \vec{\nabla} \cdot \rho \, \vec{v} dV = -\frac{d}{dt} \int_{V} \rho \, dV \tag{12}$$

Possiamo ora togliere l'integrale di volume da entrambe le parti e riscrivere l'eq. (12) in forma differenziale:

$$\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} = -\frac{d\rho}{dt}$$
$$\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} + \frac{d\rho}{dt} = 0$$
(13)

ovvero

che rappresenta **L'equazione di Continuità**. Nel caso di un liquido in regime stazionario, la densità è costante nel tempo  $(\rho(t, \vec{r}) = \rho(\vec{r}))$  e l'eq. (13) si riduce a

$$\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} = 0 \tag{14}$$

e per un liquido incomprimibile ( $\rho = \rho_0$ ) diventa

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$$

Facciamo ora l'ipotesi di avere un **tubo di flusso** in regime **stazionario**. In questo caso le funzioni che descrivono il comportamento del liquido NON dipendono dal tempo [eq. (14)], per cui

$$\int\limits_V \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} \, dV = \oint\limits_A \rho \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA = 0 \; .$$

Se indichiamo con  $A_1$  la superficie di entrata del fluido e con  $A_2$  la superficie di uscita del fluido ed  $A_{lat}$  la superficie laterale del tubo di flusso, risulta

$$\oint_{A} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA = \int_{A_1} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA + \int_{A_2} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA + \int_{A_{lat}} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA = 0$$

ma per la stessa definizione di tubo di flusso, non vi sono linee che escono dalla superficie laterale, pertanto alla fine risulta

$$\int_{A_1} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA = -\int_{A_2} \rho \vec{v} \cdot \vec{n} \, dA$$

Quindi, per come è stato definito, il flusso è positivo quando esce e negativo quando entra. Se (vedi fig. 27)  $\vec{v}$  e' ovunque parallelo a  $\vec{n}$ , ed ognuna delle due superfici  $A_i$  è costruita in modo tale che in ogni suo punto la velocità  $v_i$ e la densità  $\rho_i$  siano costanti, si ottiene l'equazione di continuità per un tubo di flusso così come descritta nel testo (la velocità  $\vec{v}$  in uno dei due integrali ha verso opposto al versore  $\vec{n}$ ) :

$$\rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2$$



Figura 27: tubo di flusso

e nel caso in cui il fluido sia incomprimibile,  $\rho_1 = \rho_2 = \rho_0$ :

$$v_1A_1 = v_2A_2 = vA$$

Il prodotto vA prende il nome di **portata volumetrica** ed è lo stesso per una sezione qualsiasi del tubo di flusso.

## 4.3 Lezione #19

### 4.3.2 Viscosità e Legge di Poiseuille

Per i fluidi reali abbiamo definito lo Sforzo di Taglio

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{F}_T}{dA}$$

con  $d\vec{F}_T$  la forza che agisce tangenzialmente alla superficie dA. È quindi un vettore con le dimensioni di una pressione. Per alcuni fluidi, detti *newtoniani*, e nel caso in cui la densità sia costante, esiste una semplice relazione tra lo sforzo di taglio, la variazione della velocità perpendicolarmente alla direzione della forza tangenziale ed una grandezza  $\eta$  detta **viscosità** del fluido

$$\vec{\tau} = \eta \frac{dv}{dr} \vec{u}$$

dove  $\vec{u}$  rappresenta il versore della velocità. Se la velocità diminuisce all'aumentare di r significa che lo sforzo è nella direzione opposta al moto, e viceversa. L'unità di misura della viscosità è il Poiseuille (1 Pl = 1 Pa·s). Altre unità di misura il Poise<sup>17</sup> (1 P = 1 g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> per cui 1 Pa·s = 10 P).

Consideriamo ora un elemento di volume di fluido reale, di raggio r e lunghezza dx, in moto stazionario lungo l'asse x [Fig.28], all'interno di un tubo di raggio a. Il fluido è incomprimibile, e pertanto la velocità sarà costante lungo l'asse x ma diminuisce all'aumentare di r e si annulla a contatto con la parete del tubo (diversamente avremmo una derivata della velocità infinita in a). Pertanto lo sforzo di taglio tenderà a diminuire la velocità del

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>entrambi, Pl e P, dal nome del fisico francese Jean Léonard Marie Poiseuille, cui si deve la legge della portata di un tubo di fluido reale, che vedremo



Figura 28: Elemento di volume di fluido reale in moto stazionario lungo l'asse $\boldsymbol{x}$ 

fluido all'aumentare di r (quindi è opposto alla velocità del fluido) e possiamo calcolare la forza infinitesima agente sulla superficie laterale  $dA = 2\pi r dx$ dell'elemento di volume come

$$d\vec{F_T} = \vec{\tau} dA = (\eta \frac{dv}{dr})(2\pi r dx)\vec{u} = 2\pi \eta r \frac{dv}{dr} dx\vec{u}$$

Il regime stazionario del fluido implica che la risultante di tutte le forze che agiscono sull'elemento di volume sia nulla e quindi

$$\vec{F}_x + \vec{F}_{x+dx} + d\vec{F}_T = \vec{0}$$

e lungo l'asse x diventa

$$F_x - F_{x+dx} + dF_T = 0$$

il segno negativo di  $F_{x+dx}$  è dato dal prodotto scalare della forza per lo spostamento, mentre il segno di  $dF_T$  dipende dalla derivata della velocità in funzione del raggio. Le forze  $F_x$  ed  $F_{x+dx}$  sono forze di superficie per cui alla fine risulta

$$\pi r^2 [p(x) - p(x + dx)] + 2\pi \eta r \frac{dv}{dr} dx$$

Sviluppando p(x + dx) in serie di Taylor e fermandosi al primo ordine

$$p(x+dx) = p(x) + \frac{dp(x)}{dx}dx$$

e sostituendo:

$$-\pi r^2 \frac{dp}{dx} dx + 2\pi \eta r \frac{dv}{dr} dx = 0$$

da cui

$$\frac{dp}{dx} = \frac{2\eta}{r}\frac{dv}{dr}$$

Il segno delle due derivate è coerente e nel caso in questione entrambe le derivate sono negative: la velocità diminuisce all'aumentare del raggio e la pressione diminuisce nella direzione dello spostamento del fluido. (è evidente che questa situazione implica una differenza di pressione finita tra l'inizio e la fine del tubo!) Separando le variabili v ed r ed integrando si ricava

$$\frac{1}{2\eta}\frac{dp}{dx}\int_0^r rdr = \int_{v(0)}^{v(r)} dv$$
$$v(r) = \frac{1}{4\eta}\frac{dp}{dx}r^2 + v(0)$$

La condizione v(a) = 0 permette di ricavare

$$v(0) = -\frac{1}{4\eta} \frac{dp}{dx} a^2$$

da cui infine, ricordando che dp/dx < 0

$$v(r) = \frac{1}{4\eta} \left| \frac{dp}{dx} \right| (a^2 - r^2)$$

Conoscendo la distribuzione della velocità del fluido reale in un tubo, si può a questo punto calcolarne la portata q, definita come la quantità di fluido che attraversa la sezione del tubo di flusso nell'unità di tempo. Dobbiamo valutare il contributo di una corona circolare di fluido in quanto la velocità dipende da r e quindi, per quanto visto

$$q = \frac{dm}{dt} = \int_{A} \rho \ \vec{v} \cdot \vec{n} \ dA = \int_{A} \rho v(r) \ dA = \int_{0}^{a} \rho \ v(r) \ 2\pi r dr$$

Sostituendo v(r) con quanto sopra trovato si ottiene alla fine

$$q = 2\pi\rho \int_0^a r \frac{1}{4\eta} \left| \frac{dp}{dx} \right| (a^2 - r^2) dr = \frac{\pi\rho a^4}{8\eta} \left| \frac{dp}{dx} \right|$$

nota come Legge di Poiseuille.

Conoscendo la portata volumetrica  $Q = q/\rho$ , si può calcolare la velocità media del fluido

$$\langle v \rangle = \frac{Q}{S} = \frac{q}{\rho S} = \frac{\pi \rho a^4}{8\eta} \left| \frac{dp}{dx} \right| \frac{1}{\rho \pi a^2} = \frac{a^2}{8\eta} \left| \frac{dp}{dx} \right|$$

### 4.3.4 Resistenza del Mezzo

L'interazione tra il corpo ed il fluido si manifesta con una forza che si oppone al moto del fluido e che va sotto il nome di **resistenza del mezzo**. L'effetto è dato dal moto relativo del corpo rispetto al fluido in cui è immerso, quindi possiamo descrivere il moto del fluido nel sistema di riferimento del corpo o viceversa il moto del corpo nel sistema di riferimento del fluido.



Figura 29: fluido ideale: paradosso di d'Alembert



Figura 30: pressione in un fluido ideale e reale

Dalla fig.29 si osserva che lungo l'asse x la sezione entro cui scorre il fluido diminuisce fino ad un valore minimo in corrispondenza del diametro della sfera per poi ritornare al valore di prima. In corrispondenza del valore minimo dell'area si ha la massima velocità del fluido e la pressione minima, mentre le pressioni sono uguali prima e dopo la sfera. Per questa ragione la sfera rimane ferma nel fluido ideale (paradosso di d'Alembert), ovvero, cambiando il sistema di riferimento, la sfera si muove con velocità costante nella direzione opposta al moto del fluido. Nel caso di un fluido reale, la pressione nella parte posteriore della sfera diminuisce (fig.30) a causa del fatto che alcune linee di flusso si chiudono su se stesse (vortici), e ciò, riportandoci nel sistema di riferimento del fluido, determina una risultante di forza diretta in senso opposto al movimento della sfera, che comincierà a rallentare la propria corsa fino a quando non ci sono più i vortici nella sua parte posteriore (in pratica fino a quando la sfera è ferma rispetto al sistema di riferimento del fluido reale).

I parametri che determinano la resistenza del mezzo sono: forma e dimensione del corpo, la viscosità  $\eta$  del fluido, e la velocità v relativa del corpo rispetto al fluido. La forza resistente al moto del corpo nel fluido è opposta al versore della velocità  $\vec{u}$  del corpo ed ha la seguente forma

$$\vec{F}_{res} = -\frac{1}{2}\rho v^2 A \ c(Re) \ \vec{u}$$
(15)

dove  $\rho$  è la densità del fluido, A la superficie (sezione frontale) del corpo e c(Re) è il coefficiente di resistenza aerodinamica che è in generale funzione del numero di Reynolds  $Re = \rho lv/\eta$  (con l lunghezza caratteristica) ma che dipende anche dalla forma del corpo (soprattutto la sua parte posteriore, dove nascono i vortici). Tale coefficiente a basse velocità (regime laminare, Re < 1000) vale  $c(Re) \sim 24/Re$  e quindi tende a diminuire con l'aumentare della velocità (ma comunque la forza resistente aumenta perché dipende dal quadrato della velocità), fino a diventare costante (" $c_x$ ") quando il regime da laminare diventa turbolento. Nel caso particolare di una sfera,  $c_x \sim 0.5$  e l'eq. (15) diventa (in modulo)

$$F_{res} = \frac{1}{2}\rho A v^2 c_x = \frac{\pi}{4}\rho a^2 v^2$$

dove a è il raggio della sfera. In regime laminare invece,  $Re = \rho 2av/\eta$  e si ottiene la Legge di Stokes:

$$F_{res} = \frac{1}{2}\rho v^2 \pi a^2 \frac{24}{Re} = 12\rho v^2 \pi a^2 \frac{\eta}{2\rho v a} = 6\pi a \eta v$$

in cui si osserva che la resistenza è lineare con la velocità.



Possiamo calcolare il comportamento di una sfera di massa m e volume V che si muove in un fluido di densità  $\rho$  (fig. 31). Essa e' soggetta a forze di Volume (forza peso) e di Superficie (spinta di Archimede e resistenza del mezzo). Se ipotizziamo un regime laminare, la resistenza per la legge di Stokes è proporzionale alla velocità e l'equazione del moto diventa

Figura 31: Forze agenti sulla sfera (moto verso il basso)

$$\vec{F}_p + \vec{F}_A + \vec{F}_{res} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

Tutte le forze sono parallele all'asse z, ed assumendo l'asse z positivo verso l'alto, il calcolo lungo quell'asse diventa

$$-mg + \rho Vg - 6\pi a\eta v = mv$$

Si tratta di un'equazione differenziale lineare del primo ordine del tipo

$$v' = av + b$$

la cui soluzione generale è

$$v(t) = ce^{at} - \frac{b}{a}$$
 con  $a = -\frac{6\pi a\eta}{m}$  e  $b = \frac{\rho V - m}{m}$ 

mentre la costante c = b/a si ottiene dalle condizioni al contorno v(0) = 0. L'espressione finale diventa quindi

$$v(t) = \frac{b}{a} \left( e^{at} - 1 \right)$$

Questa equazione ci dà anche il valore limite per la velocità di caduta (o di salita) del corpo in quanto per  $t \to \infty$ , ricordando che a < 0 si ottiene

$$v_{\infty} = -\frac{b}{a} = \frac{\rho V - m}{6\pi a\eta}$$

e quindi alla fine, ponendo  $\tau=-1/a$ possiamo scrivere l'equazione della velocità come

$$v(t) = v_{\infty} \left( 1 - e^{-t/\tau} \right)$$

Sostituendo  $V = 4/3\pi a^3$  e ponendo la densità del corpo  $\rho_0 = m/V$  si ottiene per la velocità limite il seguente risultato

$$v_{\infty} = \frac{2a^2g}{9\eta}(\rho - \rho_0)$$

La velocità è negativa (verso il basso) per un corpo più denso del fluido  $(\rho_0 > \rho)$  e viceversa. Questa relazione permette di determinare la viscosità del fluido in base alla misura della velocità limite.

Purtroppo l'utilizzo della Legge di Stokes è un buon esercizio accademico, ma nei casi normali i regimi sono quasi sempre turbolenti. Basti pensare al valore del numero di Reynolds... Facciamo alcuni esempi, in primis il paracadutista che si lancia, e prima di aprire il paracadute, in caduta libera raggiunge la velocità limite di circa 250 km/h ( 70 m/s), come tutti quelli che si lanciano con il paracadute sanno. Ebbene, con la densità e viscosità dell'aria rispettivamente  $\rho = 1.2 \text{ kg/m}^3$  ed  $\eta = 1.8 \times 10^{-5}$  Pa·s, supponendo una lunghezza caratteristica l = 0.5 m, otteniamo

$$Re = \frac{\rho lv}{\eta} = \frac{1.2 \times 0.5 \times 70}{1.8 \times 10^{-5}} = 2.3 \times 10^6 \quad !!!$$

Sempre ipotizzando il caso di una sfera di raggio a, possiamo calcolare la velocità limite in questo modo

$$-\frac{4}{3}\pi a^3 \rho_0 g + \frac{4}{3}\pi a^3 \rho g + \frac{\pi}{4}\rho a^2 v^2 = 0$$

facendo bene attenzione al segno della forza resistente nell'equazione, poiché, mentre nel caso della Legge di Stokes il valore positivo o negativo della velocità emerge automaticamente dall'equazione, ora la velocità è al quadrato e pertanto bisogna stabilire a priori il segno della forza. Nel caso della caduta della sfera, la forza resistente ha la stessa direzione della spinta di Archimede, ovvero è rivolta verso l'alto.

$$v_{\infty}^2 = \frac{16ag}{3} (\frac{\rho_0}{\rho} - 1)$$

Una sfera piena d'acqua, di mezzo metro di diametro, raggiungerebbe la velocità limite di

$$v_{\infty} = \sqrt{\frac{16 \times 0.5 \times 9.8}{3}} \times \left(\frac{1000}{1.2} - 1\right) = 147.5m/s \sim 530km/h$$

# 5 Oscillazioni e Onde

# 5.1 Lezione #20

### 5.1.1 Fenomeni Ondulatori

I **fenomeni ondulatori** riguardano campi molto diversi, ma sono descritti dalle stesse equazioni. Si manifestano come oscillazioni, suono, luce, onde radio, terremoti...; sono **perturbazioni** di un qualche elemento con particolari proprietà fisiche. Le onde hanno origine in un determinato punto dello spazio, dove risiede la **sorgente** della perturbazione, e si propagano con una certa velocità nel mezzo circostante.

Le **onde meccaniche** si propagano in un **mezzo** che oscilla, trasportando in questo modo la perturbazione, mentre le **onde elettromagnetiche** sono oscillazioni del campo elettromagnetico (onde radio, luce, raggi X) e si propagano anche nel vuoto, e saranno argomento del corso di Fisica al II anno, ma la teoria qui descritta si applica anche ad esse.

Si definiscono **onde trasversali** le oscillazioni **perpendicolari** alla direzione di propagazione e **onde longitudinali** le oscillazioni **parallele** alla direzione di propagazione. Esempio: la corda vibrante è un'onda trasversale, il suono è un'onda longitudinale. Le onde longitudinali si possono manifestare in qualunque mezzo, mentre le onde trasversali sono generate da forze di richiamo che tendono a ripristinare la forma iniziale del mezzo, e quindi sono presenti solo nei solidi, dove appunto è possibile la compresenza di entrambe le onde (terremoti). Nei liquidi si possono avere onde trasversali, quali ad esempio le onde del mare, ma in questo caso la forza di richiamo è la gravità (quindi una forza esterna al mezzo).

### 5.1.2 Onde Trasversali su una corda elastica

Prendiamo in considerazione il tratto di corda di massa dm [fig. 32] La corda è soggetta alle tensioni applicate ad entrambi gli estremi e prima della perturbazione devono essere uguali in quanto il tratto di corda è fermo. Applicando una piccola perturbazione alla corda in modo che questa si muova lungo l'asse y ma non scorra lungo l'asse x, si formano due angoli  $\theta_A e \theta_B$ rispetto all'asse x, ed uno scostamento verticale tra i due punti ( $y_A = 0$  e  $y_B = dy$ ). Se risolviamo l'equazione della dinamica per le due componenti xe y, otteniamo

$$F_x = T_B \cos \theta_B - T_A \cos \theta_A = 0$$

е

$$F_y = T_B \sin \theta_B - T_A \sin \theta_A = dm \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

Per valori di  $\theta \ll 1$  rad <sup>18</sup> valgono le approssimazioni:  $\cos \theta_A \simeq \cos \theta_B \simeq 1$  e



Figura 32: Tratto di corda soggetto a tensione

 $\sin\theta \simeq \tan\theta$ , e quindi

$$F_x = 0 \to T_A = T_B = T$$

 $\mathbf{e}$ 

$$F_y = T \tan \theta_B - T \tan \theta_A$$

Ma $\tan\theta=\partial y/\partial x,$ per cui

$$F_y = T\left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_B - \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_A\right] = dm \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \mu dx \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} ,$$

con $\mu=$ densità lineare. Considero ora

$$y'(x) \equiv \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_A$$
 e  $y'(x+dx) \equiv \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_B$ 

e sostituendo e dividento tutto per dx ottengo

$$T\left[\frac{y'(x+dx)-y'(x)}{dx}\right] = \mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$
$$T\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right) = \mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$
$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{\mu}{T}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} .$$

la quantità  $\mu/T$ ha la dimensione dell'inverso del quadrato di una velocità  $v=\sqrt{T/\mu}$ da cui

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \; .$$

 $<sup>^{18}</sup>$ fino a  $15^{\circ}\simeq 0.4$ rad l'errore che si commette nell'approssimare il seno alla tangente è di circa il 4%

L'espressione appena trovata prende il nome di **equazione differenziale delle onde**. Vedremo più avanti che questa equazione differenziale rappresenta un'onda che si propaga proprio con velocità v nella direzione dell'asse x.

Il caso appena analizzato rappresenta quindi un'onda trasversale in quanto l'oscillazione della corda avviene in modo perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda. Si osserva che la propagazione e' tanto più veloce quanto maggiore è la tensione e minore il peso della corda. A titolo di esempio, per un filo d'acciaio con densità lineare  $\mu = 0.025$  kg/m<sup>19</sup>, teso da una forza di 10 N, si ricava il valore di  $v = \sqrt{10/0.025} = 20$  m/s.

### 5.1.3 Onde Sonore (Longitudinali) nei fluidi

Prima di iniziare dobbiamo porre alcune condizioni che ci permettano di fare alcune importanti approssimazioni; la perturbazione e' rapida e causa variazioni di pressione ma non flusso di molecole, la regione interessata è maggiore del libero cammino medio delle molecole (diversamente potremmo non avere urti...), i fronti di perturbazione sono piani e gli spostamenti indotti sull'asse x dipendono solo da x e da t (e non da y e z). Inizialmente l'elemento infinitesimo di massa dm di fluido imperturbato ha densità  $\rho_0$  e volume dato dal prodotto della superficie S definita nel piano yz per la lunghezza dx, e si trascurano possibili variazioni della superficie S a causa della perturbazione. La perturbazione è descritta da una funzione s(x, t) e la sorgente è una forza



Figura 33: Perturbazione prodotta da una variazione di pressione

applicata ad un volume iniziale del fluido [fig. 33]. Le condizioni iniziali sono s(x,0) = s(x + dx, 0) = 0. Quindi all'inizio la perturbazione si trova in x ed al tempo t si trova in x + s(x,t). Analogamente a quanto già visto per il moto dei fluidi, applicando sulle due superifici unitarie in  $x \in x + dx$  due forze di superficie  $\vec{F}(x)$  ed  $\vec{F}(x + dx)$  [fig. 33], risulta

$$\vec{F}(x) + \vec{F}(x + dx) = dm\vec{a}$$

dove  $\vec{a}$  rappresenta l'accelerazione della perturbazione s(x,t). L'equazione lungo l'asse x diventa

$$F_x(x) - F_x(x+dx) = dm \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>equivale ad un cavo d'acciaio di circa 1 mm di raggio; infatti  $S = \pi r^2 = 3.14 \ 10^{-6}$  e quindi  $\rho = \mu/S = 0.025/(3.14 \ 10^{-6}) = 7.9 \ 10^3 kg/m^2$ .

Ma  $F_x = p(x)S \in dm = \rho_0 S dx$ , sostituendo

$$p(x)S - p(x + dx)S = \rho_0 S \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} dx$$
$$-\frac{p(x + dx) - p(x)}{dx} = \rho_0 \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$
$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_0 \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} .$$
(16)

Abbiamo quindi trovato (16) una relazione tra la (variazione della) pressione e la variazione della perturbazione in funzione del tempo t.

La perturbazione comporta anche una variazione del volume dell'elemento di massa dm del fluido e, per il principio di conservazione della massa, una corrispondente variazione della sua densità. Detta  $\rho$  la densità del fluido perturbato, la massa dm risulta:

$$dm = \rho_0 S dx = \rho S[(x + dx + s(x + dx, t)) - (x + s(x, t))]$$
$$\rho_0 dx = \rho [dx + s(x + dx, t) - s(x, t)] ,$$

ma

$$s(x + dx, t) - s(x, t) = ds(x, t)$$

e dividendo tutto per  $\rho dx$  si ottiene

e derivando rispetto ad x

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{1 + \frac{\partial s}{\partial x}}$$

La derivata di *s* rispetto a *x* è una derivata parziale in quanto s = s(x,t)(anche se abbiamo omesso di indicare le variabili per semplicità). Essendo  $|\partial s/\partial x| \ll 1$  risulta <sup>20</sup>

$$\rho \simeq \rho_0 \left( 1 - \frac{\partial s}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = -\rho_0 \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \tag{17}$$

Abbiamo ricavato (17) una relazione tra la (variazione della) densità  $\rho$  e la variazione della perturbazione in funzione dello spostamento x.

Ci resta solo da trovare una relazione tra la pressione e la densità ed eliminare quest'ultima. Per farlo sviluppiamo in serie di Taylor

$$p(\rho) = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\rho_0} (\rho - \rho_0) + \cdots$$

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>quando l'ampiezza dell'onda è piccola rispetto alla lunghezza d'onda. Se ad esempio  $s(x,t) = A \sin(kx - \omega t)$ , risulta  $\partial s / \partial x = Ak \cos(kx - \omega t)$ . Ma  $k = 2\pi/\lambda$  e  $|cos| \leq 1$  per cui  $|\partial s / \partial x| \leq 2\pi A/\lambda$ . Nel caso del suono nell'aria  $\lambda \sim 10^{-1}$  m ( $\nu = 3000$  Hz), mentre le ampiezze sono  $\sim 10^{-9}m$ , da cui  $A \ll \lambda/2\pi$  e quindi  $|\partial s / \partial x| \ll 1$ . Infine per  $|x| \ll 1$ , sviluppando in serie di Taylor,  $1/(1+x) \simeq 1-x$ .

e derivando rispetto ad x risulta, fermandosi al primo ordine <sup>21</sup>

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial p_0}{\partial x} + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\rho_0} \frac{\partial(\rho - \rho_0)}{\partial x}$$
$$\frac{\partial p}{\partial x} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

Definiamo ora la costante  $K_0$ 

$$K_0 = \rho_0 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\rho_0}$$

che assieme all'equazione (17) ci permette di scrivere

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -K_0 \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \tag{18}$$

Il confronto tra le equazioni (16) e (18) ci dà alla fine

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = \frac{\rho_0}{K_0} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$

che rappresenta l'equazione di un onda con  $v = \sqrt{K_0/\rho_0}$ .

La costante  $K_0$  appena introdotta nasce dalla definizione operativa di Bulk modulus  $^{22}$ 

$$K(V) = -V\frac{\partial p}{\partial V}$$

che rappresenta la variazione di volume in funzione del cambiamento di pressione, e che abbiamo già visto nello studio dei gas (il segno negativo nell'espressione serve a definire positiva la quantità K(V), visto che il volume diminuisce all'aumentare della pressione). Poiché il volume è legato alla densità dalla semplice relazione  $V = m/\rho$ , risulta  $\partial \rho/\partial V = -\rho/V$ , e quindi

$$K(\rho) = -V \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial V} = \rho \frac{\partial p}{\partial \rho}$$

che, calcolata in  $\rho_0$  equivale alla costante  $K_0$  già vista. La velocità di un'onda aumenta con l'incomprimibilità e diminuisce con la densità, ma queste due grandezze vanno generalmente nella stessa direzione, pertanto si osserva che la velocità non cambia troppo in funzione del mezzo in cui viaggia; ad esempio l'acqua e' mille volte più densa dell'aria, ma a causa della maggiore incomprimibilità ( $K = 2.2 \times 10^9$  Pa) la velocità del suono nell'acqua è circa quattro volte maggiore che nell'aria.

 $<sup>^{21}</sup>$ la pressione atmosferica e' circa 10<sup>5</sup> Pa, le perturbazioni sono di 10 $^{-2}$  Pa, quindi sette ordini di grandezza inferiori alla pressione atmosferica

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>vedi gli appunti della lezione sulla Dilatazione Termica

Esempio: velocità di un'onda nell'aria (approssimata ad un gas perfetto, biatomico  $\gamma = 7/5$ ). Si può pensare che la compressione del gas sia isoterma oppure adiabatica <sup>23</sup>. Il *Bulk modulus* nei due casi è <sup>24</sup>.

$$K_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -V\left(-\frac{nrT}{V^2}\right) = p \to v = \sqrt{\left(\frac{p}{\rho}\right)_{\rho_0}}$$
$$K_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -V\left(-\frac{\gamma p}{V}\right) = \gamma p \to v = \sqrt{\left(\frac{\gamma p}{\rho}\right)_{\rho_0}}$$

dove il pedice S per il caso adiabatico sta ad indicare una trasformazione isoentropica. Quindi la velocità del gas in regime adiabatico è maggiore che a temperatura costante. Nell'ipotesi di pressione atmosferica ( $p_0 = 1.01325 \ 10^5$ Pa), a  $T = 20^\circ$ , ed aria secca ( $\rho_0 = 1.2041 \ \text{kg/m}^3$ ) si ricavano rispettivamente le due velocità  $v_T = 290.1 \ \text{m/s}$  e  $v_S = 343.2 \ \text{m/s}$ . La seconda velocità trovata è quella maggiormente in accordo con i dati sperimentali (343.8 m/s).

### 5.1.4 Onde Elastiche nei solidi



Figura 34: Perturbazione prodotta da una forza elastica

Come si può capire dalla figura 34, le considerazioni sono analoghe a quanto fatto per le onde di pressione in un fluido, solo che in questo caso non si ipotizza una variazione di densità del fluido, ma si utilizza la legge di Hooke che lega linearmente la forza applicata ad un solido elastico alla sua deformazione. Nel caso di una sbarra, omogenea di sezione S costante, la dilatazione (strain) lineare è definita come  $\epsilon = \Delta L/L$ , con L lunghezza del tratto di materiale preso in considerazione ( $\epsilon$  è una grandezza adimensionale e, moltiplicata per cento, rappresenta un valore percentuale). Nel caso in esame la perturbazione del mezzo modifica la lunghezza dx ( $\equiv L$ ) in dx + ds( $\equiv L + \Delta L$ ), e quindi  $\epsilon = \partial s/\partial x$  (s dipende sia da x che da t). Detta S la sezione della sbarra si definisce la trazione (stress)  $\vec{\sigma} = \vec{F}/S$ , ed applicando la legge di Hooke, risulta, in modulo

$$\sigma = Y\epsilon \to \sigma = Y\frac{\partial s}{\partial x}$$

Y = modulo di Young, ed è una grandezza caratteristica del mezzo elastico (viene anche detto modulo di elasticità). Derivando  $\sigma$  rispetto ad x si ottiene

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>Il calore sviluppato dalla compressione non ha tempo di trasferirsi all'aria circostante prima della successiva immediata dilatazione a causa della bassa "diffusività" termica dell'aria, che è a proporzionale al numero di urti, ovvero all'inverso del libero cammino medio, dei "fononi" (che sono i portatori dell'energia termica)

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>Per una trasformazione adiabatica è  $pV^{\gamma} = cost$  per cui  $d(pV^{\gamma}) = pdV^{\gamma} + V^{\gamma}dp = 0$ da cui  $\gamma pV^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dp = 0$  ed infine  $dp/dV = -\gamma p/V$ .

l'equazione

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = Y \frac{\partial^2 s}{\partial x^2}$$

Analogamente a quanto già visto per le onde trasversali, se applichiamo in xe x + dx trazioni (di opposta direzione)  $\vec{\sigma}(x) \in \vec{\sigma}(x + dx)$  [fig. 34], l'equazione della dinamica diventa (per la componente x)

$$-\sigma(x) + \sigma(x + dx) = \rho dx \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$
$$\frac{\sigma(x + dx) - \sigma(x)}{dx} = \rho \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$
$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$
$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = \frac{\rho}{Y} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$
$$w = \sqrt{Y}$$

da cui

con

 $v = \sqrt{\frac{\rho}{\rho}}$ .

Osservazione finale. In una sbarra elastica abbiamo affermato che la densità fosse costante, per cui ogni deformazione in x comporta necessariamente una variazione della sezione S della sbarra, dando quindi origine ad un'onda trasversale (che si propaga lungo x). Questo, semplificando, è quanto avviene nei terremoti, dove coesistono onde P (dette "primae") ed onde S ("secundae"); le onde P sono longitudinali di pressione ed elastiche, con  $v_P = \sqrt{M/\rho}$  dove M = f(K, Y), mentre le secundae sono onde trasversali aventi  $v_S = \sqrt{G/\rho}$ con G = q(K, Y). La determinazione dei parametri M e G è argomento tipico di un corso di sismologia...

#### 5.2Lezione #21

#### 5.2.1Equazione Differenziale delle Onde

In tutti i casi analizzati precedentemente si osserva che le onde obbediscono alla stessa Equazione Differenziale delle Onde, che nel caso unidimensionale vale

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \,,$$

equazione differenziale alle derivate parziali, lineare, del II ordine. La grandezza v è una costante che ha le dimensioni di una velocità. Le soluzioni dell'equazione delle onde hanno la forma  $f(x \pm vt)$ . Noi ci limiteremo a dimostrare che  $f(x \pm vt)$  è una soluzione. Ponendo  $s = x \pm vt$ , la funzione f = f(s) e possiamo scrivere

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial s}$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial t} = \pm v \frac{\partial f}{\partial s}$$

da cui

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial s} = \frac{\partial(\partial f/\partial s)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial s^2}$$
$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\pm v \frac{\partial f}{\partial s}) = \pm v \frac{\partial(\partial f/\partial s)}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial t} = v^2 \frac{\partial^2 f}{\partial s^2}$$

e quindi

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2},$$

Si può anche dimostrare che tutte le soluzioni sono del tipo  $f(x,t) = f(x \pm vt)$ .

Nel caso **tridimensionale** l'equazione generale delle onde coinvolge le tre direzioni nello spazio e la sua soluzione è del tipo

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \, .$$

L'equazione qui sopra viene scritta in modo più compatto utilizzando l'operatore  $\nabla^2$  (nabla quadro), un operatore differenziale (detto "Laplaciano")

$$abla^2 = rac{\partial}{\partial x^2} + rac{\partial}{\partial y^2} + rac{\partial}{\partial z^2} \; ,$$

che permette di scrivere l'equazione generale delle onde come

$$\nabla^2 f = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \; .$$

Le onde **piane** e **sferiche** sono particolari tipi di onde tridimensionali. Le prime sono onde la cui soluzione è del tipo  $f(\vec{r} \cdot \vec{u}_n \pm vt)$  in cui il versore  $\vec{u}_n$ è perpendicolare alla *superficie d'onda*. Le seconde, nel caso uniforme, sono onde che dipendono solo dalla distanza dalla sorgente e dal tempo, e la cui soluzione è un'onda del tipo

$$f(r,t) = \frac{\phi(r \pm vt)}{r}$$

in cui  $\phi(r \pm vt)$  è soluzione dell'equazione d'onda unidimensionale

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2},$$

Nel seguito degli appunti noi ci limiteremo a studiare il caso dell'onda unidimensionale.

Cerchiamo di capire il significato fisico di f(x,t) = f(x - vt). Consideriamo dapprima la funzione f(x,t), al tempo t = 0, che rappresenta la forma della perturbazione all'istante iniziale. Consideriamo un valore X tale che  $X = x - vt_1$  per cui f(X) rappresenta la forma della perturbazione all'istante  $t = t_1$ . Se ora facciamo un passaggio di coordinate da x a X, la funzione



Figura 35: Rappresentazione grafica dello spostamento di un'onda

f(X) ha esattamente la stessa forma della funzione  $f(x, t_1)$  ovvero la funzione f(x, t) dopo un tempo  $t_1$ . f(x - vt) rappresenta quindi un'onda che si propaga lungo il verso positivo di x con velocità v, **senza subire deformazioni**. E' come una traslazione rigida [fig. 35]. Analogamente, f(x + vt) rappresenta un'onda che si propaga lungo il verso negativo di x.

Quindi, l'Equazione Differenziale delle Onde ha in se un parametro v che rappresenta proprio la velocità di propagazione dell'onda nella direzione x (nel caso unidimensionale).

### 5.2.2 Oscillazioni Armoniche (monocromatiche)

Generiamo ora una perturbazione nel punto x = 0 che sia un'oscillazione armonica con pulsazione costante  $\omega$ . In x = 0, la soluzione generale dell'equazione delle onde  $f(x,t) = f(x \pm vt) = f(\pm vt)$  deve ricondursi all'equazione del moto armonico  $f(t) = A\sin(\omega t + \phi)$ . La funzione f(x,t) può essere scritta in due modi:

$$f(x,t) = A\cos(kx \pm \omega t + \pi/2 + \phi) ; f(x,t) = A\sin(kx \pm \omega t + \phi)$$

con k una grandezza la cui dimensione è l'inverso di una lunghezza ed  $\omega$ è la pulsazione. Parliamo in questo caso di un'onda **monocromatica** di **ampiezza** A, **fase**  $(kx \pm \omega t(+\pi/2) + \phi)$  (detta anche *fase istantanea*), e le due funzioni sono identiche. Scegliamo per semplicità la seconda delle equazioni e poniamo  $\phi = 0$ . Derivando:

$$\frac{d^2f}{dx^2} = -k^2 f(x,t) \ ; \frac{d^2f}{dt^2} = -\omega^2 f(x,t)$$

e quindi

$$\frac{d^2f}{dx^2} = \frac{1}{v^2}\frac{d^2f}{dt^2} \text{ con } v = \frac{\omega}{k} .$$

v è la velocità di fase mentre k prende il nome di numero d'onda.

Definiamo  $\lambda = 2\pi/k$  e  $T = 2\pi/\omega$ , avremo

$$f(x,t) = A\sin(2\pi(x/\lambda \pm t/T))$$
.

Fissato t, f(x,t) ha lo stesso valore per ogni variazione  $\Delta x = \pm n\lambda$ ; fissato x, f(x,t) ha lo stesso valore per ogni variazione  $\Delta t = \pm nT$ . Quindi  $\lambda \in T$  sono rispettivamente il periodo **spaziale** e **temporale** dell'onda.  $\lambda$  prende il nome di **lunghezza d'onda** e T quello di **periodo**. Siccome  $v = \omega/k$ ,  $v = (2\pi/T)/(2\pi/\lambda) = \lambda/T = \lambda\nu$ , dove  $\nu = \omega/2\pi$  è la frequenza.

Bisogna fare molta attenzione in questo punto. La frequenza con cui si propaga l'onda  $\nu$  dipende dalla sorgente ( $\nu = \omega/2\pi$ ), mentre v dipende dal mezzo. Pertanto k è funzione sia del mezzo in cui si propaga l'onda che della perturbazione. Matematicamente, siccome abbiamo dimostrato che f(x-vt)rappresenta una traslazione rigida dell'onda verso l'asse positivo delle x, la frequenza a x = 0 è la stessa in  $x_0$  dopo il corrispondente tempo  $t_0 = x_0/v$ . Pertanto questo significa che variano contemporaneamente sia la velocità vche la lunghezza d'onda  $\lambda$ . Se l'onda si propaga da un mezzo ad un altro, l'onda non cambia la propria frequenza, ma solo la sua velocità. Il suono si propaga in arie e nell'acqua con la stessa frequenza, ma il suono in acqua è molto più veloce (come già visto).

### 5.2.3 Intensità di un'onda (su una corda)

Una corda oscillante possiede una certa energia, quella che e' necessaria al punto x = 0 per dar luogo al movimento, che si propaga lungo la corda trasportando quindi l'energia via dal punto in cui viene scaricata. Si definisce intensità dell'onda l'energia che attraversa una sezione della corda nell'unità di tempo e di superficie. Si misura in  $Watt/m^2$  (e quindi ha la stessa dimensione di una potenza per unità di superficie). Immaginiamo un'onda generata da un'oscillazione armonica trasversale che si propaga nella direzione positiva delle x, la sua equazione è  $y = y_0 \cos(kx - \omega t)$ . Consideriamo un elemento di corda di lunghezza infinitesima dx, di massa infinitesima dm, nel punto x = 0 in cui viene esercitata la perturbazione che fa oscillare la corda verticalmente lungo l'asse y. L'energia del tratto oscillante sarà cinetica e potenziale. Quando l'energia cinetica è massima, l'energia potenziale è minima, cioè nulla (in quanto possiamo sempre scegliere l'energia potenziale a meno di una costante). L'energia totale quindi e' uguale all'energia cinetica massima, che corrisponde alla velocità massima della perturbazione lungo y(nel caso della corda, si trascura l'energia potenziale dovuta alla forza peso, e si considera solo l'energia potenziale dovuta alla forza di richiamo della corda che aumenta all'aumentare di |y|). Il punto dove la corda viene perturbata corrisponde a x = 0 e pertanto

$$y = y_0 \cos(kx - \omega t) = y_0 \cos(-\omega t)$$

da cui, derivando, si trova la velocità lungo y

$$v_y = \partial y / \partial t = y_0 \omega \sin(-\omega t)$$

per cui $v_{y_{max}}=y_0\omega.$ L'energia cinetica massima della quantità di massadmnel tratto dx è

$$dE = \frac{1}{2}dmv_{y_{max}}^2 = \frac{1}{2}\mu dx v_{y_{max}}^2 = \frac{1}{2}\mu y_0^2 \omega^2 dx$$

 $con \mu$  densità lineare. Per cui alla fine:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{2}\mu y_0^2 \omega^2 \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\mu y_0^2 \omega^2 v$$

dove v rappresenta la velocità dell'onda nella direzione x della corda, che sappiamo essere funzione del mezzo (in questo caso  $v = \sqrt{T/\mu}$ ). Sappiamo che la densità di energia media (ovvero l'energia per unità di volume) dell'oscillatore armonico è nel nostro caso

$$\mathcal{E} = 1/2\rho\omega^2 y_0^2$$

per cui essendo  $\mu = S\rho$  (con S sezione della corda), si ottiene la potenza P:

$$P = \frac{dE}{dt} = \frac{1}{2}\rho S y_0^2 \omega^2 v_x = \mathcal{E} S v \; .$$

Assumendo la superficie perpendicolare al vettore velocità, si ricava il flusso di energia, ovvero l'energia trasmessa per unità di tempo e di superficie:

$$I = \frac{d^2 E}{dt ds} = \frac{1}{S} \frac{dE}{dt} = \mathcal{E}v$$

e prende il nome di **Intensità** dell'onda e, come già detto, si misura in  $Watt/m^2$ .

Nel caso appena visto, l'ampiezza dell'oscillazione  $y_0$  rappresenta anche l'ampiezza dell'onda che si propaga lungo l'asse x, cioè lungo la corda. Se l'oscillatore armonico che genera la perturbazione ha una densità di energia  $\mathcal{E}_0$  all'origine (x = 0) e la perturbazione si espande isotropicamente nello spazio tridimensionale, abbiamo visto che l'ampiezza varia inversamente con la distanza r e pertanto

$$y(r) = y_0/r$$

e quindi anche la densità d'energia diminuisce quadraticamente con la distanza r. Essendo  $S = 4\pi r^2$  la superficie della sfera, si ottiene

$$\mathcal{E}S = \left(\frac{\mathcal{E}_0}{r^2}\right) \left(4\pi r^2\right) = cost$$

com'è giusto che sia visto che la potenza dell'oscillatore armonico nella sorgente non cambia. In questo caso l'intensità I (per unità di superficie) dell'onda diminuisce quadraticamente con r. Nel caso tridimensionale conviene pertanto utilizzare la nozione di **flusso di Energia** (Energia per unità di tempo e di angolo solido) ovvero al posto della superficie si considera l'angolo solido sotteso  $d\Omega = dS/r^2$  [fig. 36]; con quest'ultima notazione si osserva che il flusso risulta indipendente dalla distanza dalla sorgente

$$\Phi(\Omega) = \frac{d^2 E}{dt d\Omega} = \frac{d^2 E}{dt dS} \frac{dS}{d\Omega} = (\mathcal{E}v) \left(r^2\right) = \mathcal{E}_0 v = costante$$



Figura 36: Rappresentazione grafica dell'angolo solido $\Omega$ 

### 5.2.4 Flusso di Calore

Abbiamo già definito a suo tempo il Flusso di Calore come

$$\vec{h} = -\frac{d^2U}{dSdt}\vec{v}$$

con  $\vec{v}$  versore parallelo ad  $\vec{h}$ . Il segno "-" a giustificare la convenzione per cui il calore è positivo quando entra e negativo quando esce da una superficie chiusa S, e quindi che l'integrale

$$\int\limits_{S} \vec{h} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial U}{\partial t}$$

ci dà come risultato una diminuzione dell'Energia Interna quando il flusso di calore esce dalla superficie chiusa. Abbiamo utilizzato il simbolo di derivata parziale in questo caso per ricordare che U in generale dipende da altre grandezze (tipicamente  $T \in V$  per un sistema idrostatico). Nel caso particolare in cui la superficie S del sistema non cambi, il volume V racchiuso dalla superficie resta costante, e quindi il sistema **non** compie lavoro, ed il calore che viene scambiato dal sistema con l'ambiente coincide con la variazione di Energia Interna:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

La quantità di energia interna del sistema delimitato dalla superficie ${\cal S}$ può essere scritta come

$$U = \int_{V} u dV \tag{19}$$

con u densità di energia interna, da cui

$$\int\limits_{S} \vec{h} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial}{\partial t} \int\limits_{V} u dV$$

dove abbiamo sostituito a U l'integrale della densità di energia interna.

Applicando ora il Teorema della Divergenza, otteniamo

$$\int\limits_{S} \vec{h} \cdot d\vec{S} = \int\limits_{V} \vec{\nabla} \cdot \vec{h} dV = -\frac{\partial}{\partial t} \int\limits_{V} u dV$$

che in forma differenziale diventa

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{h} \tag{20}$$

Questa equazione l'abbiamo già vista: è l'equazione di continuità per un fluido. Utilizziamo ora la definizione di **calore specifico** a volume costante  $c_V$ 

$$c_V = \frac{1}{m} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

e ricordando l'equazione (19), nell'ipotesi di una densità costante, si ottiene

$$c_V = \frac{1}{m} \frac{\partial \int u dV}{\partial T} = \frac{V}{m} \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial u}{\partial T}$$

da cui si ricava

$$\frac{\partial T}{\partial u} = \frac{1}{\rho c_V}$$

e possiamo calcolare la variazione di temperatura nel tempo:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} = \left(\frac{1}{\rho c_V}\right) \left(-\vec{\nabla} \cdot \vec{h}\right) \tag{21}$$

Nel caso della conduzione sappiamo però che il flusso di calore è legato alla temperatura dalla legge di Fourier (già vista):

$$\vec{h} = -k\vec{\nabla}T$$

e quindi sostituendo  $\vec{h}$  nella (21) si ottiene <sup>25</sup>

$$\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

che rappresenta l'**equazione di diffusione del calore** (per conduzione). La grandezza  $\alpha = k/\rho c_V$  (diffusività termica) ha le dimensioni di  $m^2/s$  e quindi non si può propriamente parlare di velocità del calore. Prendiamo ora in considerazione una sbarra di sezione trascurabile rispetto alla sua lunghezza L (coincidente con l'asse x). L'equazione di diffusione del calore si riduce ad una dimensione spaziale e diventa

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$^{25} \vec{\nabla} \cdot \vec{h} = \vec{\nabla} \cdot (-k\vec{\nabla}T) = -k\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}T = -k\nabla^2 T$$

Questa equazione ha una soluzione molto complicata. Qui sotto quella proposta da Fourier:

$$T(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right)$$

con

$$D_n = \frac{2}{L} \int_0^L T(x,0) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

Si tratta di un andamento sinusoidale smorzato.  $T(0,t) = T(L,t) = T_0$ rappresenta in questo caso la temperatura della sbarra agli estremi, che per continuità deve essere la stessa dell'ambiente circostante (nei calcoli si assume  $T_0 = 0$  per semplicità). In un materiale con  $c_V \to \infty$  c'è bassa diffusività, la temperatura tende a rimanere la stessa nel tempo (l'esponenziale è uguale ad 1), ed il materiale si comporta quindi come un serbatoio. Viceversa nel caso in cui  $c_V \to 0$  il materiale è un conductore puro, il calore fluisce velocemente e la sua temperatura si abbassa. Valori tipici di diffusività sono  $1.43 \cdot 10^{-7}$  e  $1.27 \cdot 10^{-4} m^2/s$ , rispettivamente per l'acqua e l'oro.

# 5.3 Lezione #22

### 5.3.1 Sovrapposizione delle Onde

PRINCIPIO DI SOVRAPPOSIZIONE: Consideriamo un'equazione differenziale quale quella appena vista (l'equazione delle onde)

$$\underline{L}(f) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0 ,$$

con f(x,t), e chiamiamo  $\underline{L}$  "operatore". Si dimostra (abbastanza facilmente) che se  $f_1$  ed  $f_2$  sono entrambe soluzioni dell'equazione  $\underline{L}$ , allora la funzione  $f = a_1f_1 + a_2f_2$  con  $a_1$  ed  $a_2$  costanti, è anch'essa soluzione dell'equazione  $\underline{L}(f)$ . Un operatore che soddisfa questa condizione è **lineare**. Per gli operatori lineari vale quindi il **Principio di sovrapposizione**: la risposta prodotta dalla combinazione lineare di diverse perturbazioni è uguale alla somma delle risposte di ciascuna perturbazione. Più in generale, se  $\underline{L}(f_n)$ è l'equazione delle onde per la perturbazione n-esima (oscillazione, sforzo, pressione, ...) risulta

$$\underline{L}(f) = \underline{L}(a_1f_1 + a_2f_2 + \dots) = a_1\underline{L}(f_1) + a_2\underline{L}(f_2) + \dots = 0$$

L'unica condizione è che v sia la stessa per tutte le  $f_n$ , ma questo noi lo sappiamo già avendo dimostrato che la velocità di propagazione della perturbazione dipende dal mezzo e non dalla perturbazione.

Il Teorema di Fourier dimostra che "qualunque funzione limitata, monotona a tratti e periodica può essere approssimata con un'opportuna somma di funzioni trigonometriche". Quanto visto, assieme al Principio di sovrapposizione ci permette di concludere che è possibile descrivere una perturbazione di periodo T come sovrapposizione di più onde **monocromatiche**, ognuna con diversa frequenza  $\nu_i$  (purché v sia costante). Partiamo da una qualunque perturbazione  $f(\tau)$  periodica (con periodo T). Per il Teorema di Fourier

$$f(\tau) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( a_n \cos \frac{2\pi n\tau}{T} + b_n \sin \frac{2\pi n\tau}{T} \right)$$

che può essere riscritta come

$$f(\tau) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(\frac{2\pi n\tau}{T} + \phi_n\right)$$

con

$$c_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$$
 e  $\phi_n = \arctan\left(\frac{a_n}{b_n}\right)$ 

Poniamo ora  $\tau = (kxT/2\pi - t)$ , l'equazione precedente diventa

$$f(kxT/2\pi - t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin\left(nkx - \frac{2\pi n}{T}t + \phi_n\right)$$

e quindi la perturbazione iniziale con periodo T può essere sostituita da una sovrapposizione di onde sinusoidali con pulsazione  $\omega_n = 2\pi n/T$ , oppure di frequenza  $\nu_n = n/T$  ( $\nu_1$  prende il nome di **armonica principale** dell'oscillazione).

### Intermezzo sui Numeri Complessi



Il numero complesso z = (a, b) = a + ib può essere visto come un vettore a due dimensioni, con una componente lungo l'asse reale ed una lungo l'asse immaginario [fig. 38]. Se  $\rho = \sqrt{a^2 + b^2}$ , possiamo utilizzare la formula di Eulero e scrivere

$$z = (a, b) = a + ib = \rho \cos \theta + i\rho \sin \theta = \rho e^{i\theta}$$

Il numero complesso  $z = \rho e^{i\theta}$  ha la parte reale  $\rho \cos \theta$ , la parte immaginaria  $\rho \sin \theta$ , e modulo  $\rho$ . Pertanto le soluzioni dell'equazione dell'onda del tipo  $f = A \cos(kx \pm \omega t)$  sono la parte reale del numero complesso  $A e^{i(kx \pm \omega t)}$ .

### 5.3.2 Interferenza

Figura 37: rappresentazione cartesiana di un numero immaginario

Due onde della stessa natura che si sovrappongono nella stessa regione spaziale **con differenza di fase costante** danno luogo a particolari effetti di distribuzione spaziale dell'energia trasmessa dall'onda, detti **fenomeni di interferenza**. Conside-

riamo due onde monocromatiche con differenza di fase  $\phi$  costante, che si propaghino nella direzione positiva dell'asse x:

$$f_1(x,t) = A_1 \cos(kx - \omega t)$$
, e  $f_2(x,t) = A_2 \cos(kx - \omega t + \phi)$ 



Figura 38: Interferenza tra due onde con differenza di fase costante

con  $\phi_1 = kx - \omega t$ ,  $\phi_2 = kx - \omega t + \phi$  e  $\phi = \phi_2 - \phi_1$ . Le due funzioni sono entrambe soluzione dell'equazione delle onde con  $v = \omega/k$ , e quindi la loro sovrapposizione dà origine a  $f = f_1 + f_2$ . Le due funzioni rappresentano la parte reale di due numeri complessi

$$z_1 = A_1 e^{i(kx - \omega t)}$$
, e  $z_2 = A_2 e^{i(kx - \omega t + \phi)}$ 

e quindi possiamo ricavare f come parte reale della somma z dei due numeri complessi  $z_1$  e  $z_2$  [fig. 38]. Si osservi che al variare di x e t i due vettori ruotano, ma l'angolo  $\phi$  resta fisso. Il numero complesso z si trova applicando la somma vettoriale, ovvero sommando linearmente le loro componenti, ed il modulo A del vettore z risultante è

$$A^{2} = z^{2} = (z_{1} + z_{2})^{2} = z_{1}^{2} + z_{2}^{2} + 2z_{1} \cdot z_{2} = A_{1}^{2} + A_{2}^{2} + 2A_{1}A_{2}\cos\phi$$

Detti  $\alpha \in \beta$  gli angoli tra il vettore z e rispettivamente  $z_1 \in z_2$  si osserva che  $A_1 \sin \alpha = A_2 \sin \beta$ , con  $\phi = \alpha + \beta$ . Per trovare la parte reale della somma, moltiplico il modulo A per il coseno della sua fase ed ottengo:

$$f = f_1 + f_2 = \sqrt{(A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos\phi) \cos(kx - \omega t + \alpha)}$$

Per particolari valori di  $\phi$  si ottiene:

$$A = A_1 + A_2$$
, se  $\phi = 0, 2pi, 4\pi, ...2n\pi$   
 $A = |A1 - A2|$ , se  $\phi = \pi, 3\pi, ...(2n+1)\pi$ 

Mentre nel caso in cui le ampiezze  $A_1 = A_2$  ne deriva che  $\alpha = \beta = \phi/2$  e  $A = 2A_1 \cos(\phi/2)^{26}$ . Ne consegue che

$$f = 2A_1 \cos \frac{\phi}{2} \cos\left(kx - \omega t + \frac{\phi}{2}\right),$$

che significa che l'ampiezza puo' variare da A = 0 a  $A = 2A_1^{27}$ 

 $^{26}$ utilizzare le formule di bisezione per ricavare questo risultato, in particolare

$$\cos\frac{\phi}{2} = \pm\sqrt{\frac{1+\cos\phi}{2}}$$

<sup>27</sup>In base a questo risultato l'ampiezza di un'onda raddoppia o addirittura si annulla (e quindi l'onda sparisce). Ma noi abbiamo visto che l'intensità dell'onda (e quindi la sua

### 5.3.3 Onde Stazionarie

Se due onde della stessa natura e frequenza si propagano nello stesso mezzo in versi opposti, la loro sovrapposizione dà origine a un fenomeno chiamato "onde stazionarie". Facciamo l'ulteriore ipotesi che le due onde



Figura 39: Onde stazionarie

abbiano la stessa ampiezza [fig. 39].

$$f_1(x,t) = A\cos(kx - \omega t)$$
, e  $f_2(x,t) = A\cos(kx + \omega t)$ .

Vogliamo trovare  $f = f_1 + f_2$ . Usiamo come già visto il metodo dei vettori. Consideriamo un punto  $x^*$  qualsiasi sull'asse x. I due vettori ruotano in direzioni opposte. Il vettore somma <sup>28</sup> ha modulo  $2A\cos(wt)$  e fase  $kx^*$ . Se lo proietto sull'asse reale ottengo

$$f(x,t) = 2A\cos(wt)\cos(kx*) .$$

L'ampiezza di f dipende da t, mentre la fase è indipendente dal tempo. Esistono quindi dei valori di  $x^*$  per cui l'onda si annulla (nodi) ed altri per cui l'onda ha ampiezza massima (ventri).

Nodi:  $\cos kx^* = 0 \rightarrow x^* = \pm (2n+1)\pi/2k$ Ventri:  $\cos kx^* = \pm 1 \rightarrow x^* = \pm n\pi/k$ 

Quindi variando  $x^*$  di  $\pi/2k$  passo da un nodo ad un ventre, variando  $x^*$  di  $\pi/k$  da un nodo a quello successivo, ed infine variando  $x^*$  di  $2\pi/k = \lambda$  si ha il ripetersi dell'onda.

Caso di onde stazionarie su corda vibrante. Si tratta di una corda di lunghezza l fissata agli estremi che quando viene fatta vibrare dà luogo a onde stazionarie, in quanto, **a causa del vincolo**, agli estremi della corda

energia) varia con il quadrato dell'ampiezza e pertanto si prefigurerebbe una situazione in cui l'energia non si conserva! Questo paradosso nasce dall'approssimazione fatta all'inizio, e cioè che l'onda si propaghi in una sola dimensione, fenomeno che non avviene mai nei casi reali. Sperimentalmente si osserva invece che nel caso dell'interferenza vi sono regioni dello spazio in cui effettivamente l'intensità diminuisce (o aumenta), ma che sono compensate da altre regioni in cui l'intensità dell'onda aumenta (o diminuisce).

 $<sup>^{28}</sup>$ utilizzare le formule di dupli<br/>lcazione per ricavare questo risultato, in particolare <br/>  $\cos 2\phi = \cos^2 \phi - \sin^2 \phi$ 

si hanno sempre dei nodi. Per quanto appena visto, la distanza tra tra due nodi consecutivi si ha per

$$\Delta x = \frac{(2(n+1)+1)\pi}{2k} - \frac{(2(n)+1)\pi}{2k} = \frac{\pi}{k} = \frac{\lambda}{2}$$

Quindi, nel caso in cui ci siano solo due nodi agli estremi,  $\Delta x = l$  da cui  $\lambda = 2l$ , nel caso vi sia un nodo nel mezzo sarà  $\Delta x = l/2$  da cui  $\lambda = l$  e così di seguito. In generale, detta l la lunghezza della corda, la distanza tra due nodi successivi sarà data da  $\Delta x = l/m$  con m numero di nodi. (Attenzione! NON si conta uno dei due nodi agli estremi). Pertanto, essendo  $\Delta x = \lambda/2$  risulta  $\lambda = 2l/m$  con m = 1, 2, 3, ... Dalle relazioni  $v = \lambda \nu$  e  $v = \sqrt{T/\mu}$ , risulta infine

$$\nu = v/\lambda = \frac{m}{2l} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \quad ,$$

ottenendo così precisi valori per le frequenze sulla corda. La frequenza fondamentale si ha per m = 1 (detta anche prima armonica), mentre le frequenze per m > 1 sono dette "armoniche". Dalla relazione si vede che una corda (più) grossa ha  $\mu$  (più) grande e quindi frequenza minore (toni bassi); mentre aumentando la tensione T della corda si aumenta la frequenza (chiunque accordi una chitarra lo sa).

### 5.3.4 Battimenti e Velocità di Gruppo

La sovrapposizione di due onde della stessa natura con frequenze leggermente diverse, che si propagano nello stesso mezzo, nella stessa direzione e nello stesso verso dà luogo al fenomeno dei "battimenti". Facciamo in questo caso la stessa ipotesi semplificativa di prima, ovvero che le due onde abbiano la stessa ampiezza.



Figura 40: Battimenti

$$f_1(x,t) = A\cos(k_1x - \omega_1t) \; ; \; f_2(x,t) = A\cos(k_2x - \omega_2t)$$

Vogliamo trovare  $f = f_1 + f_2$ . Usiamo ancora il metodo dei vettori [fig. 40].

$$\phi_1 = k_1 x - \omega_1 t$$
,  $\phi_2 = k_2 x - \omega_2 t$ ,  $\phi = \phi_2 - \phi_1$ 

Il vettore somma ha modulo  $2A\cos(\phi/2) = 2A\cos((\phi_2 - \phi_1)/2)$  e fase  $\phi_1 + \phi/2 = \phi_1 + (\phi_2 - \phi_1)/2 = (\phi_1 + \phi_2)/2$ . Quindi

$$f(x,t) = 2A\cos\frac{\phi_2 - \phi_1}{2}\cos\frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \\ = 2A\cos\left(\frac{k_2 - k_1}{2}x - \frac{\omega_2 - \omega_1}{2}t\right)\cos\left(\frac{k_2 + k_1}{2}x - \frac{\omega_2 + \omega_1}{2}t\right)$$

Il risultato è quindi un'onda che si propaga con una frequenza data dalla media aritmetica delle due frequenze iniziali, ma con un'ampiezza **modulata** nel tempo. Riscriviamo f(x,t) in altro modo, utilizzando  $\Delta k = k_2 - k_1$  e  $\Delta \omega = \omega_2 - \omega_1$  ed i valori medi di numero d'onda  $k_0 = (k_1 + k_2)/2$  e di pulsazione  $\omega_0 = (\omega_1 + \omega_2)/2$ :

$$f(x,t) = 2A\cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta \omega}{2}t\right)\cos(k_0x - \omega_0t)$$

L'ampiezza così modulata

$$A' = 2A\cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta\omega}{2}t\right)$$

è anch'essa un'onda, detta **battimento**. Pertanto l'onda che si propaga NON è un'onda sinusoidale, ma un'onda la cui ampiezza varia all'interno dell'altra "onda" che rappresenta invece l'effetto di battimento e che modulando l'ampiezza dà luogo al tipico suono, leggermente sgradevole (quello degli strumenti dell'orchestra prima del concerto). Dalla fig. 41 si osserva



Figura 41: frequenza di battimento

che la lunghezza d'onda della modulazione in ampiezza in realtà contiene al suo interno due oscillazioni complete dell'ampiezza del suono, e pertanto la frequenza di battimento risulta essere  $\nu_{beat} = \nu_2 - \nu_1$ , e svanisce quando le due onde hanno la stessa frequenza.

Possiamo anche definire, analogamente a quanto fatto sinora, la velocità dell'onda  $v_g = \Delta \omega / \Delta k$  che si chiama **velocità di gruppo**, ed è la velocità con cui si muove l'inviluppo che modula l'ampiezza dell'onda, mentre ricordiamo che la velocità di fase delle singole onde è  $v_f = \omega/k$ . Nell'ipotesi in cui la velocità di fase  $v_f = v_1 = v_2$ , ricordando che  $v = \omega/k$ , risulta

$$v_g = \frac{\omega_2 - \omega_1}{k_2 - k_1} = \frac{\omega_2 - \omega_2(k_1/k_2)}{k_2 - k_1} = \omega_2 \frac{(k_2 - k_1)/k_2}{k_2 - k_1} = \frac{\omega_2}{k_2} = v_f \; .$$

Come ci si poteva aspettare, la velocità di gruppo è uguale alla velocità di fase delle onde. Ricordando che l'energia associata ad un'onda dipende dal quadrato dell'ampiezza, risulta che essa viene trasportata con la velocità di gruppo.

Quanto visto per la sovrapposizione di due onde risulta particolarmente importante nel caso di un **pacchetto d'onda**, definito come la sovrapposizione di molte onde monocromatiche con k diversi, distribuiti in modo continuo attorno ad un particolare valore  $k_0$ . In questo caso si dimostra che la velocità di gruppo

$$v_g = \left(\frac{d\omega(k)}{dk}\right)_{k_0}$$

In generale quindi, essendo  $\omega = kv_f$ , si ottiene

$$v_g = \frac{d}{dk}kv_f = k\frac{dv_f}{dk} + v_f \; .$$

Nel caso di un'onda monocromatica è evidentemente  $v_g = v_f$  in quanto  $v_f = cost$ . Quando  $v_g \neq v_f$  si dice che il pacchetto si propaga in un mezzo dispersivo.