

Richiami di termodinamica

Daniele Coslovich

Email: dcoslovich@units.it

Contents

1	Concetti di base	1
1.1	Sistemi termodinamici	1
1.2	Variabili e funzioni di stato	2
1.3	Equilibrio e trasformazioni	3
2	Potenziali termodinamici	5
2.1	Potenziale di Helmholtz	5
2.2	Trasformazione di Legendre	6
2.3	Potenziale di Gibbs	7
2.4	Entalpia	8
3	Stabilità dell'equilibrio	9
4	Transizioni di fase	11
4.1	Curva di coesistenza	11
4.2	Classificazione delle transizioni di fase	11
4.3	Fenomeni critici	12

1 Concetti di base

1.1 Sistemi termodinamici

Lo scopo della termodinamica consiste nel predire lo stato di equilibrio e le trasformazioni di sistemi "macroscopici". Precisiamo sin da subito la natura di tali sistemi: un **sistema termodinamico**, o semplicemente un sistema, è una porzione macroscopica dello spazio di volume V , delimitata da una superficie fittizia o reale, che contiene la materia che intendiamo studiare. L'aggettivo **macroscopico** indica che il sistema è composto da un gran numero N di particelle, diciamo dell'ordine del numero di Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23}$. Un bicchiere d'acqua allo stato liquido, l'aria contenuta nell'aula in cui si svolge la lezione o la miscela di aria e carburante in un motore a combustione sono esempi di sistemi termodinamici. A rigore, le predizioni della termodinamica diventano esatte soltanto nel **limite termodinamico**, ovvero quando $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ con $N/V = \text{cost}$. Possiamo tuttavia considerare un sistema macroscopico come sufficientemente vicino a un tale limite per poterlo descrivere tramite la termodinamica.

Definiremo inoltre:

Ambiente (o ambiente esterno): il sistema o i sistemi che si trovano all'esterno della superficie di un sistema dato.

Système composé: un sistema composto da più sistemi (o sotto-sistemi).

Universo: il sistema composto {sistema + ambiente}. Attenzione: non coincide necessariamente con l'universo astronomico!

Sistema isolato: un sistema che non scambia nè energia nè materia con l'ambiente.

Sistema chiuso: un sistema che scambia energia ma non materia con l'ambiente.

Sistema aperto: un sistema che scambia energia e materia con l'ambiente.

I sotto-sistemi che abbiamo interesse a includere nella modellizzazione termodinamica di un sistema reale sono in generale aperti, o al limite chiusi. È tuttavia cruciale ricondursi a un sistema complessivamente isolato, del quale si possano trascurare gli scambi energetici e di materia con l'ambiente, nel corso del processo fisico studiato. Notiamo inoltre che per definizione l'universo termodinamico è sempre un sistema isolato.

1.2 Variabili e funzioni di stato

Siccome i sistemi termodinamici sono macroscopici, una descrizione basata sulle posizioni e le velocità $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$ delle particelle che li compongono non è adatta. In effetti, lo stato di un sistema termodinamico può essere caratterizzato da un piccolo numero di grandezze fisiche, chiamate **variabili di stato** o **funzioni di stato**. Per esempio, per una **sostanza pura**, ovvero un sistema composto da una sola specie chimica, le variabili di stato di nostro interesse sono la pressione P , la temperatura T , il volume V , il numero di particelle N o ancora l'energia interna U . Pressione e temperatura sono definite formalmente nel contesto della termodinamica di equilibrio, mentre l'esistenza dell'energia interna è postulata dal primo principio. Per descrivere una miscela di più specie chimica si introducono inoltre le **frazioni molari** x_i delle varie specie chimiche, con $i = 1, \dots, M$, dove M è il numero di specie chimiche (in realtà, è sufficiente conoscere $M - 1$ frazioni molari). Notiamo infine che uno stato macroscopico (es. $T=300$ K, $P=1$ atm) è compatibile con un gran numero di stati microscopici $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$.

Una **funzione di stato** è una grandezza che dipende soltanto dallo stato del sistema. In generale, si potrà esprimere in funzione delle variabili di stato del sistema. Per esempio, l'entropia S , definita dal II principio della termodinamica, è una funzione di stato. Sottolineiamo che non c'è una reale distinzione tra variabili e funzioni di stato: sono sempre determinate in modo univoco dallo stato del sistema. È inoltre possibile cambiare le variabili utilizzate, scegliendo quelle più adatte a descrivere un dato sistema, grazie al formalismo dei potenziali termodinamici (sezione 2).

Le variabili e le funzioni di stato non sono in generale indipendenti tra loro. Sono legate le une alle altre da **equazioni di stato**, ovvero relazioni del tipo

$$f(\{X_i\}) = 0 \quad (1)$$

dove $\{X_i\}$ è l'insieme delle variabili di stato del sistema. Ecco alcuni esempi di equazioni di stato:

1. Equazione di stato dei **gas perfetti**

$$PV = nRT \quad (2)$$

dove $n = N/N_A$ è il numero di moli di gas e $R = 8.314$ J/(Kmol) è la costante universale dei gas. Si può esprimere questa equazione di stato anche in funzione del numero di particelle: $PV = k_B NT$, dove $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K

2. Equazione di stato di **van der Waals**

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (3)$$

dove a e b sono due costanti che dipendono dal fluido considerato.

Possiamo classificare le variabili e funzioni di stato a seconda del modo in cui variano quando varia la quantità di materia nel sistema. Immaginiamo di cambiare il numero di particelle N mantenendo la **densità di numero** N/V costante: come cambia allora la grandezza X ? Possiamo esprimerlo matematicamente nel modo seguente: se moltiplichiamo N e V per un numero reale λ

$$N \rightarrow \lambda N \quad V \rightarrow \lambda V$$

qual è la relazione tra $X(N, V, \dots)$ e $X(\lambda N, \lambda V, \dots)$?

Intensività: una grandezza è intensiva se $X(\lambda N, \lambda V, \dots) = X(N, V, \dots)$, ovvero se non dipende dalla quantità di materia nel sistema. Esempi: la pressione P , la temperatura T .

Estensività: una grandezza è estensiva se $X(\lambda N, \lambda V, \dots) = \lambda X(N, V, \dots)$. Matematicamente, questo significa che X è una funzione omogenea di primo grado delle variabili estensive. Esempio: l'energia interna U , l'entropia S .

Additività: una grandezza X è additiva se, per un sistema composto da 2 sotto-sistemi, risulta essere la somma dei suoi valori per i sotto-sistemi: $X = X_1 + X_2$. Ciò significa che si può trascurare l'interazione tra i sotto-sistemi. Un esempio tipico è l'energia E in assenza di forze a lungo raggio.

1.3 Equilibrio e trasformazioni

Un sistema è in **equilibrio** se il suo stato è invariante, ovvero se le variabili di stato non variano né in funzione del tempo né in funzione del punto dello spazio in cui sono misurate¹. Lo stato di equilibrio di un sistema è dunque caratterizzato da valori “ben definiti” di V , N , P , T , ...

Quante variabili di stato sono necessarie per caratterizzare lo stato di equilibrio di un sistema? Si può mostrare (vedi sezione 2.3) che per caratterizzare in modo univoco lo stato di una sostanza pura in fase omogenea sono sufficienti due sole variabili intensive, per esempio P e T . Altrimenti, lo stato di equilibrio di una sostanza pura può anche essere caratterizzato dalle tre variabili estensive U , V , N .

Consideriamo un sistema composto. I suoi sotto-sistemi possono trovarsi separatamente in equilibrio, senza che il sistema lo sia *globalmente*. Questo può realizzarsi grazie alla presenza di **pareti** che separano i sotto-sistemi e impongono un “vincolo” sui possibili stati del sistema. Le pareti sono **diaterme** se permettono uno scambio di energia sotto forma di calore e **adiabatiche** in caso contrario. In termodinamica, le pareti sono spesso supposte rigide, ovvero indeformabili, ma possono in principio cambiare la loro posizione nello spazio: una parete **mobile** permette allora uno scambio di energia in forma di lavoro meccanico, mentre una parete **fissa** no. Infine, una parete è **permeabile** se permette lo scambio di materia tra i sotto-sistemi che separe, e **impermeabile** in caso contrario.

In modo ancora più generale, introduciamo la nozione di **equilibrio locale**, che permette di descrivere un sistema le cui variabili di stato variano in modo continuo in funzione dello spazio e/o del tempo. Si suppone allora di poter identificare in ogni punto dello spazio \vec{r} un sotto-sistema elementare ma macroscopico, che sia in equilibrio tra l'istante t e l'istante $t + dt$. Il sistema non è quindi in equilibrio nel suo complesso, ma lo è localmente nello spazio e nel tempo. Questa nozione è alla base della termodinamica di non-equilibrio.

Esempio: la pressione all'interno di una colonna di liquido incompressibile sotto l'effetto del campo gravitazionale terrestre è data dalla legge di Stevino $P(z) = P_0 + \rho g z$. Il sistema non è globalmente in equilibrio, ma ciascuno strato di liquido a una profondità z si trova in equilibrio locale. Per un bicchiere d'acqua, è chiaro che lo scarto di pressione può essere trascurato rispetto alla pressione atmosferica: ΔP è dell'ordine di $P_{\text{atm}}/1000$. Si potrà quindi considerare l'acqua in condizioni di equilibrio a una pressione P ben definita, quella atmosferica.

Una **trasformazione** termodinamica è una variazione dello stato del sistema che lo porta da uno stato iniziale i a uno stato finale f . Una trasformazione **spontanea** descrive l'evoluzione di un sistema, inizialmente in equilibrio, in seguito alla soppressione o alla modificazione di un vincolo interno al sistema. Una trasformazione **elementare** (o infinitesimale) ha luogo tra due stati di equilibrio “infinitamente” vicini, nel senso che la variazione delle variabili di stato è infinitesimale (es. $P_f = P_i + dP$). Ecco alcuni casi particolari:

- isobara: $P = cte$
- isocora: $V = cte$

¹L'invarianza per traslazione spaziale si applica unicamente alle variabili intensive, le quali possono essere misurate *localmente* nel sistema.

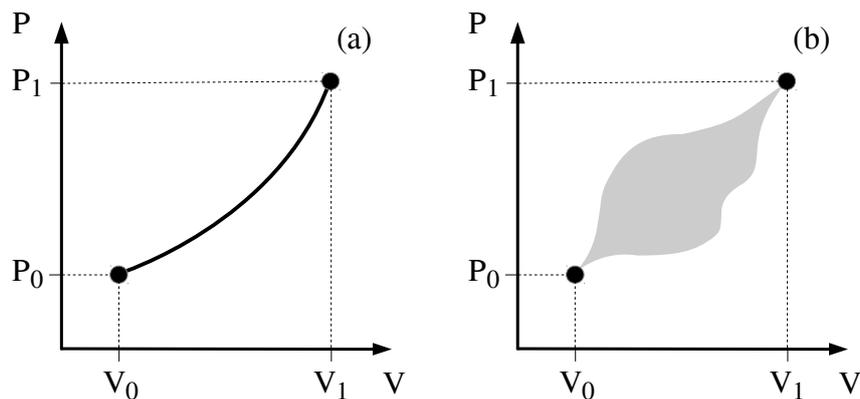


Figure 1: (a) Una trasformazione quasi-statica può essere rappresentata da una curva continua nel diagramma (P, V) . (b) Durante una trasformazione non quasi-statica, le variabili di stato del sistema non sono ben definite a ogni istante: saremmo obbligati a tracciare una “nuvola” o un insieme di punti nel diagramma (P, V) .

- isoterma: $T = cte$
- adiabatica: nessuno scambio di calore ($\delta Q = 0$)
- ciclica: $i = f$

Nel contesto della termodinamica di equilibrio, le trasformazioni sono necessariamente descritte come **quasi-statiche**, ovvero come una successione densa di stati di equilibrio *del sistema*. Le variabili di stato del sistema sono allora ben definite nel corso della trasformazione ed è possibile tracciare la trasformazione, per esempio nel diagramma (P, V) , in forma di curva continua. Notiamo che una trasformazione quasi-statica non è necessariamente **reversibile**: il fatto che il sistema segua una successione di stati di equilibrio non significa che tale successione possa essere seguita spontaneamente in entrambi i sensi.

In pratica, una trasformazione termodinamica reale può essere considerata come quasi-statica quando avviene molto lentamente. La scala di tempo rispetto alla quale confrontare la durata della trasformazione per stabilirne la lentezza è data dal tempo di rilassamento tipico associato alle osservabili di interesse. Consideriamo per esempio un gas inizialmente in equilibrio chiuso all'interno di un cilindro, il cui volume V può cambiare grazie a un pistone mobile. Supponiamo di comprimere il gas. A seguito della compressione, una perturbazione si produce entro il gas in prossimità del pistone e si propaga all'interno del gas come un'onda di compressione. La velocità alla quale la perturbazione si propaga è dell'ordine della velocità del suono c nel gas. Il tempo necessario affinché il sistema torni all'equilibrio e sia caratterizzato nuovamente da una densità uniforme è dell'ordine di $\tau = V^{1/3}/c$. Se prendiamo $c = 300 \text{ m/s}$ e $V = 1 \text{ m}^3$ otteniamo un tempo di rilassamento $\tau = 3 \times 10^{-3} \text{ s}$. Una trasformazione che avvenga su scale di tempo superiori a τ potrà essere approssimata come quasi-statica.

Per quanto in pratica le trasformazioni quasi-statiche costituiscano solo un'approssimazione delle trasformazioni reali, esse giocano un ruolo fondamentale in termodinamica, perchè permettono di determinare la variazione di una funzione di stato nel corso di una trasformazione qualunque. In effetti, siccome una funzione di stato dipende unicamente dallo stato del sistema, la sua variazione tra lo stato iniziale i e finale f è indipendente dal cammino scelto. Dal punto di vista matematico, ciò può essere espresso dal fatto che il differenziale di una funzione di stato è sempre esatto. Esistono tuttavia delle **grandezze di trasformazione** il cui valore dipende in generale dal cammino da i a f , come il lavoro W e il calore Q . Tali grandezze non sono quindi delle funzioni di stato. Nel seguito ci restringeremo quindi al caso delle trasformazioni quasi-statiche.



2 Potenziali termodinamici

L'evoluzione e lo stato di equilibrio di un sistema termodinamico isolato possono essere determinati a partire dal II principio. È sufficiente determinare il massimo dell'entropia come funzione delle variabili di stato dei sotto-sistemi, tenuto conto dei vincoli imposti dall'ambiente (U, V, N fissati). Se il sistema non è isolato, conviene tuttavia riformulare il problema in termini di un **potenziale termodinamico** adatto alla descrizione del sistema.

L'uso della parola "potenziale" suggerisce un'analogia con la meccanica newtoniana. La condizione di equilibrio di un sistema meccanico corrisponde a un estremo dell'energia potenziale. In particolare, l'equilibrio è stabile quando l'energia potenziale ha un minimo. Per un sistema meccanico descritto da una sola coordinata spaziale x , la condizione di equilibrio è $dE_p/dx = 0$ e la sua stabilità è espressa dalla condizione $\frac{\partial^2 E_p}{\partial x^2} > 0$.

In termodinamica, l'energia interna può essere utilizzata per determinare la condizione di equilibrio di un sistema chiuso che evolve a volume ed entropia costante. Si può mostrare che per un tale sistema, l'energia interna tende spontaneamente verso un minimo: $dU \leq 0$. Più in generale, vedremo nella sezione 3 che la stabilità termodinamica di un sistema è associata alle proprietà di convessità dell'entropia e dei potenziali termodinamici.

2.1 Potenziale di Helmholtz

Consideriamo un sistema mantenuto a **temperatura e volume costanti**, per esempio un corpo in contatto con un termostato. Supporremo che il corpo sia in equilibrio termico con il termostato e che la sua temperatura T sia costante e uguale a quella del termostato. Applichiamo il II principio al sistema composto {corpo + termostato}, che supporremo isolato

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (4)$$

$$TdS - dU \geq 0 \quad (5)$$

Siccome $T = \text{cost}$ e $d(TS) = TdS + SdT$ otteniamo

$$d(TS) - dU \geq 0 \quad (6)$$

$$d(U - TS) \leq 0 \quad (7)$$

Definiamo quindi il **potenziale di Helmholtz**, o energia libera di Helmholtz²,

$$F = U - TS \quad (9)$$

che è una funzione di stato estensiva, additiva tale che

$$dF \leq 0 \quad (10)$$

quando un sistema evolve a T e V costanti. Si tratta del potenziale adatto alla descrizione del sistema in funzione delle variabili T e V . In effetti, il suo differenziale si scrive

$$dF = -SdT - PdV \quad (11)$$

²Perchè F è chiamata energia "libera"? Si può mostrare che il lavoro W_{ric} che si può ottenere da un sistema termodinamico che evolve a T costante è limitato superiormente dalla variazione del potenziale di Helmholtz

$$W_{\text{ric}} \leq -\Delta F \quad (8)$$

Essa corrisponde quindi all'energia che è possibile trasformare in lavoro utile durante una tale trasformazione, ed è per questo che è detta *libera*.

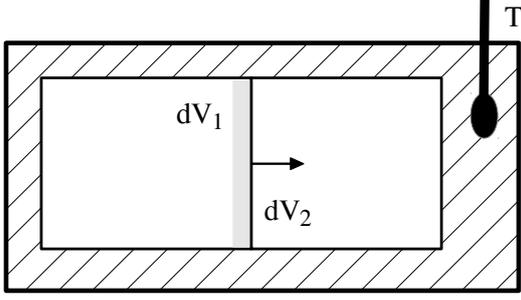


Figure 2: Due sottosistemi separati da una parete mobile e in contatto con un termostato: N , V e T sono costanti.

Esempio: due corpi in equilibrio termico con un termostato sono separati da una parete mobile tale che il volume totale del sistema $V = V_1 + V_2$ è costante. L'evoluzione spontanea è tale che

$$dF \leq 0 \quad (12)$$

e l'uguaglianza $dF = 0$ corrisponde allo stato di equilibrio. Per l'additività di F possiamo scrivere

$$dF_1 = dF_1 + dF_2 = -P_1 dV_1 + -P_2 dV_2 = (P_2 - P_1) dV_1 \leq 0 \quad (13)$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che la temperatura T dei sistemi è costante. L'equilibrio corrisponde quindi all'uguaglianza delle pressioni $P_1 = P_2$, che esprime la condizione di equilibrio meccanico tra i sotto-sistemi. Il segno della disuguaglianza esprime il senso dell'evoluzione spontanea del sistema: $P_2 > P_1 \Rightarrow dV_1 < 0$. Infine, i valori di equilibrio dei volumi V_1 e V_2 possono essere ottenuti a partire dall'equazione di stato del sistema.

2.2 Trasformazione di Legendre

Notiamo che il potenziale di Helmholtz si mette nella forma

$$F(T, V) = U(S, V) - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V S \quad (14)$$

Una tale modificazione della funzione $U = U(S, V)$ permette di descrivere il comportamento del sistema utilizzando le variabili V e T piuttosto che V e U . Ciò permette inoltre di cambiare le variabili U e T nell'espressione del differenziale del potenziale termodinamico corrispondente:

$$dU = TdS - PdV \quad \rightarrow \quad dF = -SdT - PdV$$

Si tratta di una **trasformazione di Legendre**. Questa trasformazione gioca un ruolo importante in vari domini della fisica. In termodinamica, permette di cambiare le variabili da cui dipende un potenziale termodinamico, mantenendo il massimo dell'informazione disponibile riguardo al sistema.

Consideriamo una funzione $\mathcal{A}(x, y)$ e supponiamo di voler scambiare la variabile y con un'altra. La trasformazione di Legendre

$$\mathcal{F}\left(x, \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y}\right) = \mathcal{A}(x, y) - \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y} y \quad (15)$$

permette d'ottenere una nuova funzione \mathcal{F} che contiene la stessa informazione di \mathcal{A} ma che dipende soltanto dalle variabili x et $\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y}$. Per vederlo, calcoliamo il differenziale

$$d\mathcal{F} = d\mathcal{A} - d\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y} y\right) = \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x} dx + \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y} dy - y \cdot d\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y}\right) - \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y} dy = \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x} dx - y \cdot d\left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y}\right) \quad (16)$$

E' chiaro che le variabili indipendenti sono ora x e $\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y}$ e che la dipendenza da y è stato eliminata dalla trasformazione di Legendre. Nel caso del potenziale di Helmholtz, $\mathcal{A} = U$, $\mathcal{F} = F$, $x = V$, $y = S$ e $\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial y} = T$.

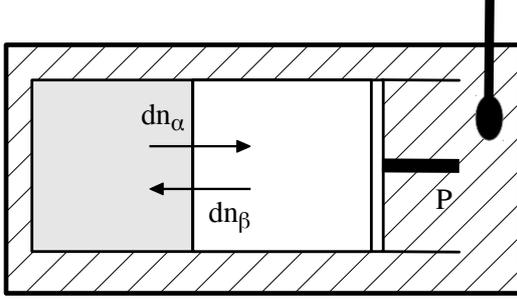


Figure 3: Coesistenza tra due fasi α e β : N , P e T sono costanti.

2.3 Potenziale di Gibbs

Consideriamo ora un sistema a **temperatura e pressione costante**. Si tratta di un caso molto importante in fisica e in chimica, perchè diversi fenomeni osservati in laboratorio hanno luogo in tali condizioni: l'ambiente esterno impone naturalmente una pressione e una temperatura costante. Inoltre, le transizioni di fase hanno sempre luogo a temperatura e pressione costante.

Prendiamo quindi un corpo in equilibrio termico con un termostato e la cui pressione è mantenuta costante attraverso un pistone mobile. Applichiamo il secondo principio al sistema composto dal corpo, il termostato e l'ambiente.

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (17)$$

Siccome $\delta Q - d(PV) = dU$

$$TdS - dU - d(PV) \geq 0 \quad (18)$$

$$d(U + PV - TS) \leq 0 \quad (19)$$

Definiamo allora il **potenziale di Gibbs**, o energia libera di Gibbs o entalpia libera,

$$G = U + PV - TS \quad (20)$$

che è una funzione di stato estensiva e additiva tale che

$$dG \leq 0 \quad (21)$$

se un sistema evolve e T e P costanti. Si tratta del potenziale termodinamico adatto alla descrizione di un sistema in termini delle variabili T e P . In effetti, il suo differenziale si scrive

$$dG = -SdT + VdP \quad (22)$$

Esempi: il potenziale di Gibbs trova una applicazione importante in chimica: il senso dell'evoluzione spontanea di una reazione chimica è determinato dalla variazione del potenziale di Gibbs per mole $g = G/n$. Se $\Delta g < 0$, la reazione avviene spontaneamente. L'energia libera di Gibbs per mole è chiamata **potenziale chimico**, perchè caratterizza l'equilibrio tra le specie chimiche che compongono il sistema.

Per illustrare il ruolo del potenziale di Gibbs nella coesistenza tra due fasi, prendiamo un sistema composto da n_l moli di liquido et n_v moli di vapore di una stessa sostanza. Quando le due fasi coesistono, la temperatura e la pressione restano costanti e il numero totale di moli $n = n_l + n_v$ è costante. Siccome il potenziale è additivo, possiamo scrivere

$$G = n_v g_v(T, P) + n_l g_l(T, P) \quad (23)$$

dove g_v e g_l sono i potenziali di Gibbs per mole dei sotto-sistemi. Il differenziale si scrive allora

$$dG = (g_v - g_l)dn_v \leq 0 \quad (24)$$

L'equilibrio corrisponde quindi all'uguaglianza $g_v = g_l$, che esprime la nozione di equilibrio chimico: se i potenziali di Gibbs per mole sono uguali, le frazioni molari delle due fasi restano costanti ed esse *coesistono*. Il senso dell'evoluzione spontanea del sistema è tale che se $g_v < g_l$ allora $dn_v > 0$: a pressione e temperatura costanti, il sistema evolve verso la fase con il potenziale di Gibbs minore.

Si può mostrare che il numero ν di variabili intensive indipendenti è dato dalla **regola delle fasi di Gibbs**

$$\nu = M - \phi + 2 \quad (25)$$

dove M è il numero di specie chimiche e ϕ il numero di fasi che coesistono. In particolare, per una sostanza pura, abbiamo i seguenti casi

- $\phi = 1$: un sistema che si trova in una sola fase omogenea è caratterizzato da $\nu = 2$ variabili intensive indipendenti, per esempio la pressione P e la temperatura T . Queste due variabili sono ottenute dall'equazione fondamentale del sistema in forma differenziale. Es.: per un gas ideale $P = \rho k_B T$, il che mostra che non possiamo scegliere indipendentemente allo stesso tempo P, T e ρ .
- $\phi = 2$: quando due fasi coesistono, lo stato di equilibrio del sistema è descritto da una sola variabile intensiva. Infatti, finché le due fasi coesistono, il sistema resta lungo la curva di coesistenza $P(T)$ e non si può scegliere indipendentemente P e T .
- $\phi = 3$: tre fasi coesistono in un solo stato termodinamico, il punto triplo.

2.4 Entalpia

Per completare il panorama dei potenziali termodinamici, consideriamo la trasformazione di Legendre dell'energia interna per la coppia di variabili P e V .

$$H(S, P) = U(S, V) - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S V \quad (26)$$

Otteniamo una funzione di stato estensiva e additiva chiamata **entalpia**

$$H = U + PV \quad (27)$$

Il suo differenziale si scrive

$$dH = TdS + VdP \quad (28)$$

Notiamo che il potenziale di Gibbs si può scrivere

$$G = H - TS \quad (29)$$

dove $H = U + PV$ è l'entalpia. Vista l'analogia con l'energia libera di Helmholtz, G è anche chiamata entalpia libera.

L'entalpia gioca un ruolo importante nelle trasformazioni a pressione costante. Infatti, un'applicazione diretta del I principio mostra che, quando $P = \text{cost}$, il calore scambiato da un sistema è uguale alla variazione di entalpia: $\delta Q = dH$. Una conseguenza fisica importante è che il calore L scambiato durante una transizione di fase $\alpha \rightarrow \beta$, detto **calore latente**, è uguale alla differenza di entalpia delle due fasi: siccome H è una funzione di stato, L non dipende dunque dal modo in cui è effettuata la trasformazione. Abbiamo in particolare

$$L = \Delta H = T\Delta S \quad (30)$$

dove ΔS è la variazione di entropia associata alla transizione. Notiamo infine che esistono transizioni di fase in cui il calore latente è nullo, vedi sezione 4.

Come annunciato, l'entalpia ha un legame diretto con la capacità termica a pressione costante. Il calore scambiato è

$$\delta Q = C_P dT + h dP \quad (31)$$

$U(S, V)$	$dU = TdS - PdV$	$\frac{\partial U}{\partial S}\Big _V = T$	$\frac{\partial U}{\partial V}\Big _S = -P$
$F(T, V) = U - TS$	$dF = -SdT - PdV$	$\frac{\partial F}{\partial T}\Big _V = -S$	$\frac{\partial F}{\partial V}\Big _T = -P$
$G(T, P) = U - TS + PV$	$dG = -SdT + VdP$	$\frac{\partial G}{\partial T}\Big _P = -S$	$\frac{\partial G}{\partial P}\Big _T = V$
$H(S, P) = U + PV$	$dH = TdS + VdP$	$\frac{\partial H}{\partial S}\Big _P = T$	$\frac{\partial H}{\partial P}\Big _S = V$

Table 1: Tabella ricapitolativa dei potenziali termodinamici: energia interna U , potenziale di Helmholtz (energia libera) F , potenziale di Gibbs (entalpia libera) G e entalpia H .

dove h è un coefficiente calorimetrico. Inserendo quest'espressione nel bilancio energetico si ottiene

$$dH = C_P dT + (h + V)dP \quad (32)$$

e quindi

$$\boxed{C_P = \frac{\partial H}{\partial T}\Big|_P \quad h = \frac{\partial H}{\partial P}\Big|_T - V} \quad (33)$$

Infine, inserendo l'equazione 28 nell'equazione 32 otteniamo

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP \quad (34)$$

il ch  permette di ottenere una relazione che risulter  utile in seguito

$$C_P = T \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_P \quad (35)$$

Questo mostra nuovamente che l'entropia pu  essere misurata, a meno di una costante additiva, integrando la capacit  termica, questa volta a pressione costante.



3 Stabilit  dell'equilibrio

Il secondo principio implica che lo stato di equilibrio di un sistema isolato corrisponde a un estremo dell'entropia e che tale equilibrio   stabile se l'entropia ha un massimo come funzione delle variabili estensive dei sotto-sistemi. Matematicamente, questa condizione   espressa dal fatto che l'entropia di un sistema $S = S(U, V)$   una funzione **concava** delle sue variabili naturali U e V . La concavit  di S come funzione di U   espressa dalla condizione

$$S(U, V) \geq \frac{1}{2}[S(U + \Delta U, V) + S(U - \Delta U, V)] \quad \forall \Delta U \quad (36)$$

ovvero, la curva $S(U, V)$ si trova sempre al di sopra delle rette che uniscono due punti qualsiasi della curva stessa. Allo stesso modo

$$S(U, V) \geq \frac{1}{2}[S(U, V + \Delta V) + S(U, V - \Delta V)] \quad \forall \Delta V \quad (37)$$

La concavit  dell'entropia implica, in particolare, due condizioni di curvatura locale

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0 \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0 \quad (38)$$

Per vederlo,   sufficiente prendere il limite $\Delta U \rightarrow 0$ nelle equazioni 36 e 37.

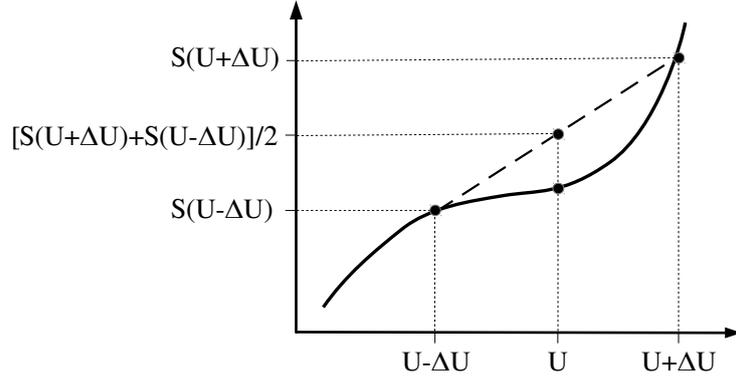


Figure 4: Esempio di equazione fondamentale $S = S(U)$ instabile: l'entropia non è una funzione concava dell'energia interna U perchè $2S(U) < S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U)$. In effetti, per un tale sistema, uno scambio di energia ΔU tra sotto-sistemi produrrebbe un aumento dell'entropia, vedi Callen, 8.1.

Ecco una dimostrazione matematica: siccome S è una funzione concava delle variabili estensive, la derivata seconda rispetto a U è negativa

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_V \leq 0 \quad (39)$$

Inserendo l'equazione fondamentale in questa espressione, otteniamo

$$\left. \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) \right|_V = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_V = -\frac{1}{C_V T^2} \leq 0 \quad (40)$$

il chè implica $C_V \geq 0$. Per le altre funzioni di risposta è più pratico utilizzare i potenziali termodinamici, esprimendo anche per essi le condizioni di stabilità.

Anticipiamo il risultato generale: i potenziali termodinamici, compresa l'energia interna, sono funzioni convesse delle variabili estensive (V , S) e concave delle variabili intensive (P et T). Cominciamo dall'energia interna. Si può mostrare che la concavità dell'entropia implica che l'energia interna è una funzione convessa di S e V (vedi Callen 5.1)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0 \quad (41)$$

Le condizioni di stabilità per gli altri potenziali termodinamici si ottengono facilmente grazie alle proprietà delle trasformazioni di Legendre. Prendiamo per esempio il potenziale di Helmholtz $F = U - TS$. La sua devrivata seconda rispetto alla temperatura si scrive

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial S}} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}} \leq 0 \quad (42)$$

siccome $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0$. Questo risultato viene quindi generalizzato agli altri potenziali termodinamici, il chè permette di stabilire le seguenti disuguaglianze

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0 \quad (43)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \leq 0 \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \leq 0 \quad (44)$$

Abbiamo già mostrato che la condizione di stabilità equazione (38) implica che $C_V \geq 0$. Possiamo stabilire dei risultati analoghi per C_P ee χ_T partendo dalle condizioni di stabilità per il potenziale di Gibbs:

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = -V \chi_T \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \chi_T \geq 0 \quad (45)$$

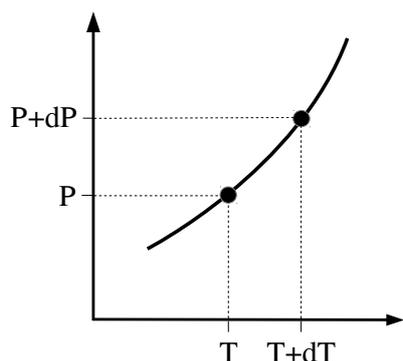
$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_P = -\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = -\frac{C_P}{T} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad C_P \geq 0 \quad (46)$$



4 Transizioni di fase

4.1 Curva di coesistenza

Il potenziale termodinamico adatto alla descrizione delle transizioni di fase è il potenziale di Gibbs, o più precisamente la sua versione molare $g = G/n$. In effetti, la coesistenza tra due fasi, α e β , corrisponde all'uguaglianza $g_\alpha = g_\beta$, che esprime la condizione di equilibrio chimico tra le due fasi. Ricordiamo che P e T sono costanti quando le due fasi coesistono. Più in generale, per uno stato termodinamico (P, T) qualsiasi, la fase stabile è quella con il potenziale di Gibbs per mole più basso.



La condizione di equilibrio $g_\alpha(P, T) = g_\beta(P, T)$ definisce implicitamente la **curva di coesistenza** $P = P(T)$, che descrive gli stati termodinamici nei quali le due fasi α e β coesistono. Stabiliamo ora un'equazione differenziale, detta **equazione di Clausius-Clapeyron**, per la curva di coesistenza. Dati due stati (T, P) e $(T + dT, P + dP)$ sulla curva di coesistenza, la condizione di equilibrio si scrive

$$g_\alpha(T, P) = g_\beta(T, P) \quad (47)$$

$$g_\alpha(T + dT, P + dP) = g_\beta(T + dT, P + dP) \quad (48)$$

Sottraendo le due equazioni membro a membro, troviamo che le variazioni elementari dei potenziali di Gibbs delle due fasi si compensano

$$dg_\alpha = dg_\beta \quad (49)$$

intanto che restiamo sulla curva di coesistenza. Inoltre, il differenziale del potenziale di Gibbs molare si scrive

$$dg = v dP - s dT \quad (50)$$

$$(v_\alpha - v_\beta) dP = (s_\alpha - s_\beta) dT \quad (51)$$

Si può esprimere la differenza di entropia tra le due fasi in termini del calore latente

$$L_{\alpha\beta} = \int_\alpha^\beta \delta Q = T \int_\alpha^\beta dS = T(S_\beta - S_\alpha) \quad (52)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T(v_\beta - v_\alpha)} \quad (53)$$

dove $L_{\alpha\beta}$ è il calore latente molare associato alla transizione. L'equazione di Clausius-Clapeyron esprime la pendenza della curva di coesistenza in funzione di grandezze note per ciascuna delle fasi. Si tratta di un'equazione differenziale ordinaria di primo ordine la cui integrazione permette di determinare la curva di coesistenza.

4.2 Classificazione delle transizioni di fase

In generale, G è una funzione continua delle variabili P e T , ma può presentare delle discontinuità nelle sue derivate. Un tale comportamento segnala la presenza di una transizione di fase³. Si distinguono due classi di transizioni di fase:

³Più precisamente, in corrispondenza di una transizione di fase G non è una funzione analitica delle sue variabili. Una funzione $f(x)$ di classe C^∞ è analitica in x_0 se e soltanto se il suo sviluppo in serie di Taylor nell'intorno di x_0 converge alla funzione $f(x)$ stessa. In particolare, se $f(x)$ non è derivabile all'ordine n , allora non è analitica.

1. Transizioni di **primo ordine**: c'è una discontinuità nelle derivate prime di G . Questo implica che alla transizione corrisponde un calore latente non nullo, $L \neq 0$. Esempi: transizione liquido-gas, liquido-cristallo.
2. Transizioni **continue**: le derivate prime di G sono continue e quindi non c'è calore latente. Esempi: punto critico liquido-gas, transizione ferromagnetica, transizione fluido-superfluido o conduttore-superconduttore

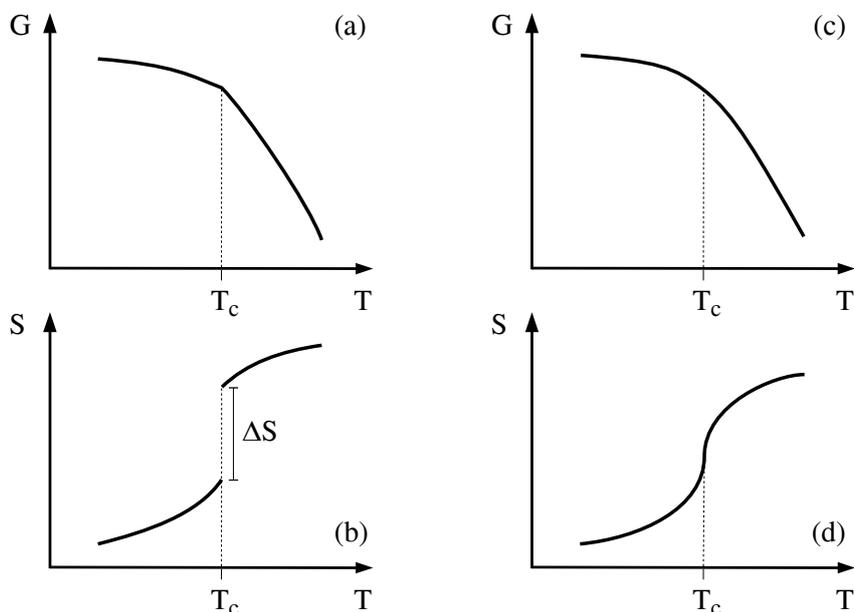


Figure 5: Comportamento tipico del potenziale di Gibbs G e dell'entropie S ad una transizione del primo ordine [figure (a) ee (b)] e ad una transizione continua [figure (c) e (d)]. Una transizione del primo ordine è caratterizzata da un salto di entropia ΔS : il calore latente L è quindi non nullo.

Ricordiamo le espressioni delle derivate prime e seconde del potenziale di Gibbs:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V \quad (54)$$

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_P = -\frac{C_P}{T} \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_T = -V\chi_T \quad (55)$$

Una transizione del primo ordine è quindi associata a una variazione brutale di entropia e di volume. Siccome $T\Delta S = L > 0$, del calore è scambiato nel corso della transizione. Notiamo inoltre che altre funzioni di stato risultano discontinue ad una transizione del primo ordine, come l'energia interna, il potenziale di Helmholtz ...

Quando il sistema attraversa una transizione continua, invece, l'entropia e il volume variano in modo continuo e non c'è calore latente. Le funzioni di risposta (C_P , C_V , χ_T) presentano tipicamente una divergenza a legge di potenza in prossimità della transizione. Questo tipo di comportamento non-analitico è caratteristico dei fenomeni critici.

4.3 Fenomeni critici

I **fenomeni critici** sono associati al comportamento dei sistemi termodinamici nelle vicinanze di un punto critico, al quale una linea di transizione di fase del primo ordine termina, e più in generale nei pressi di una transizione continua. Lo studio dei fenomeni critici rappresenta un ambito di ricerca assai vasto, che trova svariate applicazioni importanti in fisica ma anche in altre discipline scientifiche.

Il comportamento delle funzioni di risposta in prossimità del punto critico presenta in generale un comportamento a legge di potenza

$$C_V \sim \frac{1}{|T - T_c|^\alpha} \quad (56)$$

$$\chi_T \sim \frac{1}{|T - T_c|^\gamma} \quad (57)$$

α e γ sono chiamati **esponenti critici**. Anche altre grandezze fisiche presentano un comportamento a legge di potenza ma con esponenti critici differenti. Un insieme di valori di esponenti critici definisce una **classe di universalità**. Per esempio, tutti i fluidi nelle vicinanze del punto critico e tutti i sistemi magnetici presso la transizione ferromagnetica possiedono gli stessi esponenti: $\alpha \approx 0.32$, $\gamma \approx 1.23$. Questo implica che C_P et χ_T divergono al punto critico.

$$\lim_{T \rightarrow T_c} C_P = \infty \quad \lim_{T \rightarrow T_c} \chi_T = \infty \quad (58)$$

La transizione verso lo stato superfluido e superconduttore è caratterizzata invece da $\alpha \approx -0.02$: C_P presenta quindi una cuspidè alla temperatura critica.

La teoria classica delle transizioni di fase, sviluppata da Landau negli anni 1930, costituisce un primo passo importante verso la comprensione dei fenomeni critici. Questa teoria è basata su uno sviluppo in serie di Taylor del potenziale di Gibbs $G(T, P, \phi)$ in funzione del **parametro d'ordine** ϕ associato alla transizione. La teoria predice un comportamento a legge di potenza delle funzioni di risposta nell'intorno di T_c , con esponenti critici indipendenti dal parametro d'ordine e dalla natura del sistema: $\alpha = 1/2$, $\gamma = 1$. Gli esponenti osservati sperimentalmente differiscono tuttavia da quelli predetti dalla teoria di Landau. Degli studi più avanzati nel corso degli anni 1960 e 1970, basati sulla **teoria del gruppo di rinormalizzazione**, hanno portato a una descrizione teorica completa dei fenomeni critici, celebrati dal premio Nobel a Kenneth Wilson nel 1982.