

APPUNTI DI
TERMODINAMICA DEI SOLIDI

Appunti di termodinamica dei solidi

Giorgio Mazzone

Con la collaborazione di

Daniele Mirabile Gattia

2006 ENEA
Ente per le Nuove tecnologie
l'Energia e l'Ambiente

Lungotevere Thaon di Revel, 76
00196 Roma

ISBN 88-8286-141-4



APPUNTI DI TERMODINAMICA DEI SOLIDI

GIORGIO MAZZONE

Con la collaborazione di
DANIELE MIRABILE GATTIA

INDICE

1	I postulati della termodinamica	7
2	I potenziali termodinamici	15
3	Le derivate parziali in termodinamica	19
4	I sistemi a molti componenti	27
5	L'equazione di Clausius-Clapeyron	39
6	Sistemi reali. Soluzioni solide	41
7	La funzione di ripartizione	53
8	Modelli di soluzioni solide	59
9	Il modello di Ising	61
10	Le transizioni ordine-disordine	67
11	Diagrammi di fase	81
12	L'equazione di stato dei solidi	95
13	Il calore specifico dei solidi	103
14	Le funzioni termodinamiche per i solidi	109

1. I POSTULATI DELLA TERMODINAMICA

La termodinamica macroscopica è quella parte della fisica che mediante bilanci energetici e di materia prevede l'evoluzione di un sistema termodinamico al mutare delle condizioni esterne o dei vincoli interni.

Un sistema termodinamico è una parte dell'universo pensata come distinta dall'ambiente esterno. I sistemi termodinamici, se le condizioni esterne non cambiano, tendono ad assumere uno stato di equilibrio che postuliamo dotato delle seguenti proprietà:

- 1) le caratteristiche degli stati di equilibrio sono indipendenti dalla preparazione del sistema cioè dalla sua storia;
- 2) gli stati di equilibrio sono definiti completamente mediante la conoscenza di un numero finito di variabili indipendenti *estensive*.

Per definire una variabile estensiva consideriamo due sistemi termodinamici separati, C' e C'' , ciascuno in uno stato di equilibrio e caratterizzati da r variabili x_1, \dots, x_r . Consideriamo ora il sistema C costituito dalla somma (intesa concettualmente) dei due sistemi C' e C'' . La variabile x_i si dice estensiva quando il valore che assume nel sistema C è dato dalla somma dei valori che assume nei due sistemi C' e C'' .

Supponiamo che per qualsiasi sistema termodinamico esista un'osservabile fisica A tale che nello stato 1 assuma sempre il valore A_1 , nello stato 2 il valore A_2 e così via. Ciò significa che

comunque si vada dallo stato i allo stato j , la variazione di A è uguale ad $A_j - A_i$. Diciamo allora che A è una funzione di stato caratterizzata dalla proprietà:

$$\int_{S'} dA = \int_{S''} dA = A_j - A_i \quad (1)$$

dove s' e s'' sono due qualsiasi cammini diversi che vanno dallo stato i allo stato j . Ciò equivale a dire che dA è un differenziale esatto, cosicché alla funzione di stato A si applica il teorema sulla invertibilità dell'ordine delle derivate parziali. Di converso se noi sappiamo che la variazione infinitesima di una proprietà A è data da una espressione del tipo:

$$dA = \sum_k L_k \{x_i\} dx_k$$

(dove le $\{x_i\}$ sono variabili macroscopiche indipendenti) e che per le quantità L_k sussiste la relazione:

$$\frac{\partial L_i}{\partial x_j} = \frac{\partial L_j}{\partial x_i}$$

per tutti gli i e j , allora la proprietà A è una funzione di stato delle r variabili x_1, \dots, x_r . Una importante variabile estensiva è l'energia interna E definita come l'energia totale del sistema.

Il primo principio della Termodinamica afferma che l'energia interna è una funzione di stato e che, da un punto di vista globale si conserva, cioè che se l'energia interna di un sistema subisce una variazione ΔE l'energia interna del resto dell'universo subisce una variazione pari a $-\Delta E$.

Il secondo principio della Termodinamica afferma invece l'esistenza di una variabile estensiva S chiamata entropia, anche essa funzione di stato e definita solo negli stati di equilibrio di un sistema.

L'entropia ha le seguenti proprietà:

- è sempre maggiore o uguale a zero;
- in un sistema termodinamico qualsiasi l'entropia assume il valore massimo rispetto a tutte le variazioni virtuali infinitesime, compatibili con i vincoli interni, delle altre grandezze estensive che caratterizzano il sistema;
- in una trasformazione infinitesima in cui un sistema assorba una quantità di calore δQ a temperatura T , l'entropia si accresce di una quantità pari a $\delta Q/T$ se il processo è reversibile e di una quantità maggiore di $\delta Q/T$ se il processo è irreversibile.

Un importante corollario del secondo principio della Termodinamica è relativo all'energia interna ed afferma che in tutte le condizioni in cui l'entropia assume il massimo valore possibile, l'energia interna assume corrispondentemente il minimo valore possibile.

Data una funzione f di r variabili x_1, \dots, x_r questa si definisce omogenea di grado n se per qualsiasi numero λ :

$$f\{\lambda x_i\} = \lambda^n f\{x_i\} \quad (2)$$

Una importante proprietà delle funzioni omogenee che si dimostra facilmente derivando ambo i membri della (2) rispetto ad x_k è la seguente: se la funzione $f = f\{x_i\}$ è omogenea di grado n , le derivate parziali prime di f rispetto alle x_i sono funzioni omogenee di grado $n-1$.

In formule:

$$\frac{\partial f\{\lambda x_i\}}{\partial x_k} = \frac{\partial f\{\lambda x_i\}}{\partial(\lambda x_k)} \cdot \frac{\partial(\lambda x_k)}{\partial x_k} = f'_k\{\lambda x_i\} \cdot \lambda$$

$$\frac{\partial(\lambda^n f\{x_i\})}{\partial x_k} = \lambda^n \frac{\partial f\{x_i\}}{\partial x_k} = \lambda^n f'_k\{x_i\}$$

Quindi:

$$f'_k\{\lambda x_i\} = \lambda^{n-1} f'_k\{x_i\} \quad (3)$$

Data una funzione omogenea di grado n scriviamo $\lambda=1+\varepsilon$. Allora:

$$f\{(1+\varepsilon)x_i\} = (1+\varepsilon)^n f\{x_i\} \quad (4)$$

Sviluppando il membro di sinistra dalla (4) in serie di Taylor e passando al limite per $\varepsilon \rightarrow 0$ abbiamo:

$$f\{x_i\} + \varepsilon \sum_k x_k \frac{\partial f\{x_i\}}{\partial x_k} = (1+n\varepsilon)f\{x_i\}$$

Cioè per le funzioni omogenee di grado uno sussiste la proprietà:

$$\sum_k x_k \frac{\partial f\{x_i\}}{\partial x_k} = f\{x_i\} \quad (5)$$

Dalla proprietà (5) dedurremo nel seguito alcune importanti conseguenze. Ricordiamo infine un'altra notevole proprietà delle funzioni omogenee.

Se una funzione di più variabili $g\{x_i\}$ è omogenea di grado zero rispetto alle $\{x_i\}$ la sua dipendenza funzionale dalle $\{x_i\}$ può solo essere del tipo $g = g\{y_i\}$ dove:

$$y_i = \frac{x_i}{\sum_k \alpha_{ik} x_k}$$

e gli α_{ik} sono numeri non tutti nulli. Questa proprietà può essere estesa ad una funzione $g = g\{x_i, p_j\}$ di due gruppi di variabili x_i e p_j che abbia le seguenti caratteristiche.

Supponiamo che, limitatamente al solo sottospazio delle x_i (cioè tenendo le p_j costanti), la g sia funzione omogenea di grado zero delle variabili x_i . Questo significa che alla g , pensata come funzione delle sole x_i , si applica la proprietà appena ricordata. Se ora rimuoviamo la restrizione relativa alle variabili da cui la g può dipendere, poiché le x_i e le p_j sono indipendenti tra di loro la g continuerà ad avere la stessa dipendenza funzionale dalle x_i , qualsiasi sia la sua dipendenza funzionale dalle p_j .

Per una tale funzione vale quindi la proprietà:

$$g\{x_i, p_j\} = g\{y_i, p_j\} \quad ; \quad y_i = \frac{x_i}{\sum_k \alpha_{ik} x_k} \quad (6)$$

Avendo introdotto le variabili estensive S ed E supponiamo che lo stato termodinamico di un sistema sia descritto da altre r variabili estensive. L'equazione che lega S , E e le altre variabili estensive in condizioni di equilibrio è detta equazione fondamentale della Termodinamica e contiene per ipotesi tutte le informazioni

termodinamiche che possono essere ottenute sul sistema in condizioni di equilibrio. Avremo:

$$f(E, S, \{x_i\}) = 0 \quad (7a)$$

o risolvendo rispetto ad una qualsiasi delle variabili quale la E

$$E = E(S, \{x_i\}) \quad (7b)$$

Poiché tutte le variabili che compaiono nella (7a) sono estensive, se il sistema viene scalato globalmente di un fattore λ tutte le variabili verranno scalate dello stesso fattore λ , cioè:

$$E(\lambda S, \{\lambda x_i\}) = \lambda E(S, \{x_i\}) \quad (8)$$

Abbiamo quindi che i postulati della Termodinamica portano alla conclusione che l'equazione fondamentale della Termodinamica è una funzione omogenea di grado uno rispetto a tutte le variabili estensive del sistema. Differenziando la (7b) si ha:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i \quad (9)$$

Tutte le derivate che figurano nella (9) sono funzioni omogenee di grado zero delle variabili del sistema, cioè non dipendono dal fattore di scala del sistema stesso. Le grandezze termodinamiche che godono di questa proprietà sono chiamate variabili intensive o parametri di stato.

Definiamo:

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T \quad ; \quad \frac{\partial E}{\partial x_i} = p_i$$

la variabile intensiva T è chiamata temperatura termodinamica mentre le variabili p_i sono chiamate pressioni generalizzate.

Se consideriamo un sistema in equilibrio sul quale non agisca alcun campo di forze all'infuori di una pressione esterna P e che sia costituito da un numero fissato di molecole di una sola specie chimica, l'insieme delle x_i si riduce alla sola variabile V , cioè al volume del sistema.

Ricordando che

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P$$

avremo allora:

$$dE = TdS - PdV \quad (10)$$

È quindi possibile dedurre la relazione (10), che per il sistema in oggetto riassume il I ed il II principio della Termodinamica, a partire dalla equazione fondamentale che, come abbiamo detto, contiene tutte le informazioni termodinamiche relative ad un sistema in condizioni di equilibrio termodinamico.

2. I POTENZIALI TERMODINAMICI

In parecchie occasioni è conveniente riformulare l'equazione fondamentale (7b) usando come variabili indipendenti delle variabili sia intensive che estensive. Questa trasformazione può essere eseguita usando il formalismo delle trasformazioni di Legendre.

Data una funzione $y=f(x)$ ed il suo grafico Γ , quest'ultimo può essere descritto anche mediante l'involuppo della tangente a ciascun punto (x,y) della curva Γ stessa. Inoltre le coordinate di ciascun punto di Γ sono legate dalla relazione:

$$y = px + z(p) \quad ; \quad z(p) = y - px \quad (11)$$

dove $p = dy/dx$ e $z(p)$ denota l'equazione parametrica dell'intercetta sull'asse y della tangente a Γ .

Di conseguenza poiché derivando la (11) rispetto a p si ottiene che $x = -dz/dp$, possiamo concludere che dalla $z(p)$ è possibile ricavare sia x che y , cioè che la conoscenza della $z(p)$ è equivalente alla conoscenza della $y(x)$. Lo stesso formalismo può essere usato per una funzione di r variabili trasformandone un numero qualsiasi, cosicché da una sola funzione si ottiene tutta una famiglia di funzioni trasformate. Pertanto data una funzione di r variabili $y = y(x_1, x_r)$ se la sua trasformata di Legendre rispetto ad x_i e x_j viene indicata con $z(x_1, p_i, p_j, x_r)$ avremo in analogia con la (11):

$$z(x_1 \dots p_i, p_j \dots x_r) = y(x_1 \dots x_i, x_j \dots x_r) - p_i x_i - p_j x_j \quad (12)$$

Effettuando le trasformazioni di Legendre sull'equazione (7b) è possibile definire una famiglia di funzioni di stato chiamate potenziali termodinamici. Alcuni di questi potenziali sono particolarmente importanti ed hanno dei nomi specifici:

- l'entalpia, H , sostituisce la variabile estensiva volume con la variabile intensiva pressione, quindi:

$$H(S, P, x_r) = E(S, V, x_r) + PV \quad (13)$$

- l'energia libera di Helmholtz, A , sostituisce l'entropia con la temperatura, quindi

$$A(T, V, x_r) = E(S, V, x_r) - TS \quad (14)$$

- l'energia libera di Gibbs, G , sostituisce volume ed entropia con pressione e temperatura quindi

$$G(T, P, x_r) = E(S, V, x_r) - TS + PV \quad (15)$$

Per un sistema cui sia applicabile la (10), differenziando le equazioni (13) – (15) si ottiene:

$$dH = TdS + VdP \quad (16a)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (16b)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (16c)$$

Le relazioni (16 a,b,c) essendo ottenute a partire dalla (10) si applicano ad un sistema all'equilibrio o durante una trasformazione reversibile che per definizione è costituita da una successione di stati di equilibrio. Pertanto se un sistema termodinamico subisce una trasformazione reversibile a S e P costanti si deduce che $dH = 0$; se la trasformazione reversibile avviene a T e V costanti allora $dA = 0$; se infine la trasformazione reversibile avviene a T e P costanti allora $dG = 0$.

Poiché E , H , A e G sono funzioni di stato vale per esse il teorema sull'invertibilità dell'ordine di derivazione. Per un sistema cui è applicabile la (10) avremo:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (17)$$

Analogamente, dalle (16 a,b,c) si ottengono le seguenti equazioni che insieme alla (17) sono chiamate relazioni di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (18)$$

Poiché in aggiunta alle trasformazioni di Legendre è spesso conveniente effettuare delle vere e proprie trasformazioni di variabili è opportuno quando si scrive la derivata parziale di una grandezza termodinamica indicare con delle sottoscritte quali variabili sono tenute costanti.

3. LE DERIVATE PARZIALI IN TERMODINAMICA

Indichiamo ora alcuni metodi che permettono di ottenere sistematicamente le relazioni che intercorrono tra le derivate parziali delle grandezze termodinamiche. Consideriamo una funzione $f = f(x,y,z)$ ed effettuiamo la trasformazione di variabili $x = u$, $y = y(u,v,w)$, $z = z(u,v,w)$. Derivando la f rispetto ad u si ottiene:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_{v,w} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{v,w} + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{v,w}$$

Inoltre poiché

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_{v,w} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{v,w}$$

si ha:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{v,w} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{v,w} + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{v,w} \quad (19)$$

La (19) estesa al caso di r variabili permette quindi di calcolare la derivata parziale rispetto ad una delle variabili prima e dopo aver effettuato un cambio delle restanti $r-1$.

Sia data una relazione del tipo $F(x,y) = \text{cost}$. Questa relazione definisce due funzioni implicite equivalenti $y = y(x)$ e $x = x(y)$.

Utilizzando la prima di queste due relazioni possiamo scrivere:

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_F dx \quad (20)$$

Differenziando la $F(x,y)$ e utilizzando per dy la (20) si ottiene:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_F dx = 0$$

cioè:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_F = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x} \quad (21)$$

La (21) esprime una derivata parziale ad F costante sotto forma di derivate parziali della F stessa.

Se la stessa procedura viene utilizzata a partire dall'altra relazione implicita $x = x(y)$ si ottiene una relazione di reciprocità

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_F = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_F} \quad (22)$$

Poiché la dimostrazione della (21) e della (22) è basata sull'esistenza di una relazione $F(x,y) = 0$ è chiaro che le relazioni (21) e (22) si applicano solo a quelle coppie di variabili che non siano indipendenti l'una dall'altra.

Se esiste una relazione del tipo $F(x,y,z) = 0$, questa definisce tre funzioni implicite equivalenti.

Differenziandone due cioè la $x = x(y,z)$ e $y = y(x,z)$ si ottiene:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{F,z} dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_{F,y} dz ; \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{F,z} dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{F,x} dz$$

Eliminando dy tra queste due relazioni si ha:

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_{F,z} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_{F,z} \right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{F,y} + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_{F,z} \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{F,x} \right] dz$$

utilizzando la (22) sappiamo che la parentesi quadra di sinistra è nulla e che:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_{F,y} = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{F,y}}$$

Si ottiene quindi un relazione di reciprocità fra tre variabili:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_{F,z} \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_{F,x} \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{F,y} = -1 \quad (23)$$

La (23) è vincolata al fatto che le tre variabili x , y e z non siano totalmente indipendenti ma che tra loro sussista una relazione che, nel seguito, potremo omettere di indicare. Consideriamo infine una relazione del tipo (10) relativa ad una funzione di stato cioè:

$$dx = Fdy + Gdz$$

Scrivendo $y = y(F,G)$ e $z = z(F,G)$ la funzione di stato x diventa funzione di F e G . Le derivate parziali di x rispetto alle nuove variabili sono:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial F} \right)_G = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial F} \right)_G + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial F} \right)_G = F \left(\frac{\partial y}{\partial F} \right)_G + G \left(\frac{\partial z}{\partial F} \right)_G \quad (24)$$

e analogamente per $\left(\frac{\partial x}{\partial G} \right)_F$.

Un caso particolare della (24) si ha scegliendo come variabili indipendenti F e z cioè ponendo $y = y(F,z)$. In questo caso:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial F}\right)_z = F \left(\frac{\partial y}{\partial F}\right)_z \quad (25a)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_F = F \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_F + G \quad (25b)$$

Ad esempio il calore specifico a volume costante c_v è definito come

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$$

Dalla (10) e dalla (25a) abbiamo:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad (26a)$$

Il calore specifico a pressione c_p è invece definito:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Dalla (16a) e dalla (25a) otteniamo

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (26b)$$

Se l'energia interna viene considerata funzione di T e P, combinando la (10) con la (24) si ha :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Cosicché inserendo questa relazione nella (26b) si ottiene un'altra espressione per c_p :

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (26c)$$

Una semplice applicazione di quanto sopra riguarda il calcolo dell'entropia di un sistema termodinamico. Dalla (26b) sappiamo che:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \equiv c_p$$

Quindi se anche per le grandezze termodinamiche ed i relativi differenziali indichiamo con le opportune sottoscritte le variabili tenute costanti, avremo:

$$dH_p = c_p dT \quad ; \quad dH_p = TdS_p$$

Perciò a P costante

$$dS = \frac{c_p}{T} dT \quad ; \quad S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T'} dT'$$

Analogamente

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \equiv c_v$$

Quindi

$$dE_v = c_v dT \quad ; \quad dE_v = TdS_v$$

Perciò a V costante

$$dS = \frac{c_v}{T} dT \quad ; \quad S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T'} dT'$$

Mostriamo ora un'applicazione delle formule scritte sopra ai processi adiabatici. Un processo si dice adiabatico se non c'è scambio di calore tra il sistema e l'ambiente.

Se il processo adiabatico è reversibile l'entropia del sistema rimarrà costante durante la trasformazione. Sappiamo che:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = -1$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$$

Quindi:

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{1}{-\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = \frac{c_v}{c_p} = \frac{c_v}{c_p}$$

Pertanto:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{c_v}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Per una grammo-molecola di gas perfetto

$$PV = RT \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P}$$

cosicché:

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P}\right)_S = -\frac{c_v}{c_p}$$

Quindi a S costante per una grammo-molecola di gas perfetto avremo:

$$d \ln V = - \left(\frac{c_v}{c_p} \right) d \ln P$$

Cioè:

$$\ln \frac{V}{V_0} = - \left(\frac{c_v}{c_p} \right) \ln \frac{P}{P_0} = \left(\frac{c_v}{c_p} \right) \ln \frac{P_0}{P} = \rho \ln \frac{P_0}{P}$$

dove abbiamo indicato con ρ il rapporto $\frac{c_v}{c_p}$. In definitiva nel caso

presente avremo:

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{P_0}{P} \right)^\rho \quad ; \quad P^\rho V = P_0^\rho V_0 \quad ;$$

$$PV^{\frac{1}{\rho}} = P_0 V_0^{\frac{1}{\rho}} = \text{cost}$$

Quindi per un gas perfetto

$$PV = \text{cost} \quad (\text{processo isoterma})$$

$$PV^{\frac{1}{\rho}} = \text{cost} \quad (\text{processo adiabatico})$$

4. I SISTEMI A MOLTI COMPONENTI

Consideriamo un sistema termodinamico omogeneo (cioè costituito da una sola fase) che contenga una sola specie chimica, ma non sia vincolato ad un numero fissato di molecole. È chiaro che in questo caso tra le variabili estensive da cui dipende l'energia del sistema va considerato il numero di molecole. In termodinamica macroscopica si preferisce utilizzare il numero n di grammo molecole o moli (ricordiamo che una mole di una specie chimica contiene $6.02 \cdot 10^{23}$ molecole). Allora l'energia interna sarà funzione di S, V ed n cosicché:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{V,S} dn \quad (27a)$$

Poiché le prime due derivate parziali sono calcolate a n costante coincidono con T e $-P$ definite precedentemente. La terza derivata viene indicata con μ e viene chiamata potenziale chimico. La (27a) si può quindi scrivere:

$$dE = TdS - PdV + \mu dn \quad (27b)$$

Se confrontiamo la (27b) con la (10) le due espressioni coincidono se $dn = 0$. Applichiamo ad E la relazione (5) considerando tutte le variabili estensive da cui E dipende effettivamente. Avremo:

$$E = TS - PV + \mu n \quad (28)$$

Per un sistema ad un solo componente, sia o non sia fissato il numero di moli, la funzione E è espressa quindi dalla (28) mentre le definizioni di H, A e G rimangono quelle date dalle equazioni (13)-(15). Se supponiamo che il sistema contenga r specie

chimiche diverse e che n_i indichi il numero di moli della specie i -esima, in analogia con la (27b) e la (28) avremo:

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (29a)$$

$$E = TS - PV + \sum_i n_i \mu_i \quad (29b)$$

dove:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (30)$$

e la sottoscritta n_j indica il numero di moli di tutte le specie chimiche diverse dall' i -esima. Anche μ_i è una pressione generalizzata ed è chiamato il potenziale chimico della specie i -esima: analogamente a T e P , μ_i è una funzione omogenea di grado zero delle variabili estensive da cui dipende, cioè è una grandezza intensiva. Anche in un sistema a molti componenti è possibile esplicitare H, A e G utilizzando le definizioni (13)-(15) insieme alla relazione (29a). Ad esempio nel caso di G avremo:

$$G = E + PV - TS = \sum_i n_i \mu_i \quad (31a)$$

$$dG = dE + d(PV) - d(TS) = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (31b)$$

Se si differenzia la (31a) si ottiene:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (31c)$$

Confrontando questo risultato con la (31b) si ottiene una importante relazione nota come equazione di Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (32)$$

L'equazione (32) si ottiene anche, ripetendo per H e A il ragionamento fatto per G ed è una conseguenza della definizione di H, A e G e del fatto che E è una funzione omogenea di grado uno. Infatti differenziando ambo i membri della (5) e indicando con $f'_k\{x_i\}$ la derivata parziale di $f\{x_i\}$ rispetto ad x_k si ottiene:

$$\sum_k x_k df'_k\{x_i\} = 0$$

che è quindi una proprietà di tutte le funzioni omogenee di grado uno. Poiché G è una funzione di stato e quindi dG un differenziale esatto, si deduce che μ_i in alternativa alla (30) è definito anche come:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (33a)$$

Utilizzando le espressioni analoghe alla (31b) valide per dH e dA possiamo ricavare altre due definizioni di μ_i . Pertanto il potenziale chimico può essere definito con una qualsiasi di queste derivate parziali:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \quad (33b)$$

Come detto precedentemente, talvolta è opportuno utilizzare un insieme di variabili indipendenti che comprenda anche alcune variabili intensive. In particolare nella pratica sperimentale avviene quasi sempre che la misura delle grandezze termodinamiche sia effettuata durante trasformazioni condotte controllando le variabili intensive ed in particolare P e T.

Risulta quindi opportuno riferire le variabili di stato estensive che abbiamo introdotto fino ad ora all'insieme di variabili P, T e n_i . Poiché P e T sono variabili intensive la relazione fondamentale (7b) che ora si scrive:

$$E = E(T, P, n_i) \quad (34)$$

non definisce più una funzione omogenea di grado uno di tutte le variabili.

Tuttavia, come vedremo tra poco, se ci limitiamo a considerare trasformazioni condotte a P e T costanti, le variabili di stato estensive introdotte fino ad ora sono funzioni omogenee di grado uno dell'insieme delle n_i .

Dalla (34) usando le opportune sottoscritte anche per le funzioni ed i loro differenziali avremo

$$dE_{T,P} = \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (35)$$

Ed analogamente per S, V, H, A e G .

In un sistema a molti componenti è importante stabilire sotto quali condizioni il sistema si trova all'equilibrio. Noi non discuteremo le condizioni e la stabilità di questi equilibri ma dedurremo una conseguenza dell'esistenza di uno stato di equilibrio (valida anche in un sistema non omogeneo) e cioè l'invarianza delle variabili intensive all'interno di tutto il sistema, in assenza di vincoli interni. Siano infatti C' e C'' due sottosistemi di un sistema C all'equilibrio e privo di vincoli interni. Se p_i' e p_i'' sono i valori della variabile intensiva p_i associata alla variabile estensiva x_i nei

due sottosistemi, supponiamo di effettuare un trasferimento virtuale dx_i della grandezza x_i dal sistema C'' al sistema C' . Sarà allora:

$$dE = dE' + dE'' = \left(\frac{\partial E'}{\partial x_i} \right)_{S,V,x_j} dx_i - \left(\frac{\partial E''}{\partial x_i} \right)_{S,V,x_j} dx_i \quad (36)$$

Poiché il sistema è all'equilibrio la variazione di energia interna conseguente a questo trasferimento virtuale è nulla cosicché dalla (36) segue:

$$dE = 0 \quad ; \quad p'_i = \left(\frac{\partial E'}{\partial x_i} \right)_{S,V,x_j} = \left(\frac{\partial E''}{\partial x_i} \right)_{S,V,x_j} = p''_i \quad (37)$$

Concludiamo quindi che in condizioni di equilibrio termodinamico ed in assenza di vincoli interni la temperatura, la pressione e tutte le altre pressioni generalizzate sono invarianti in tutto il volume del sistema. In particolare, se il sistema comprende più fasi, il potenziale chimico di una specie chimica è lo stesso in tutto il sistema qualunque sia l'ammontare relativo di ciascuna fase.

Consideriamo ora due sistemi termodinamici omogenei separati da una parete, aventi la stessa composizione, la stessa temperatura e pressione ed entrambi in condizioni di equilibrio. In queste condizioni anche i potenziali chimici hanno i medesimi valori nei due sistemi, cosicché i due sistemi possono essere considerati identici a meno di un fattore di scala. Immaginiamo allora di rimuovere la parete divisoria e consideriamo il sistema ottenuto dell'unione o mescolanza fisica dei due sistemi. Notiamo innanzitutto che in generale il risultato di questo processo è ben

diverso da quello precedentemente definito come somma e cioè ottenuto pensando i due sistemi come un sistema unico. Nel caso specifico in esame, tuttavia, l'eguaglianza di tutte le variabili intensive assicura che tra i due sistemi non ci sarà alcuno scambio e/o variazione macroscopica netta di materia, energia e entropia cosicché il valore di ciascuna variabile estensiva nel sistema ottenuto unendo fisicamente i due sistemi separati sarà uguale a quello nel sistema ottenuto per somma cioè unione puramente concettuale. Ne consegue pertanto che il valore di una qualsiasi variabile estensiva scalerà con la dimensione del sistema cioè con il numero di moli di ciascuna specie chimica. Di conseguenza in un sistema a pressione, temperatura e altri campi di forza costanti, una qualsiasi variabile estensiva sarà funzione omogenea di grado uno dell'insieme delle n_i . D'altra parte però l'equazione fondamentale lega tra loro oltre all'insieme delle n_i anche altre grandezze estensive quali il volume, l'entropia e l'energia. Se ne deduce pertanto che l'applicazione di un fattore di scala all'insieme delle n_i nelle particolari condizioni in esame, comporta automaticamente l'applicazione dello stesso fattore di scala a tutte le altre variabili estensive.

La derivata parziale di una generica variabile estensiva Y rispetto al numero di moli del componente i -esimo, tenendo P , T e n_j costanti, cioè una derivata parziale come quelle che figurano nella (35), viene chiamata grandezza parziale molare del componente i -esimo ed indicata con il simbolo \bar{Y}_i .

Per il differenziale $dY_{T,P}$ potremo scrivere una espressione analoga alla (35).

$$dY_{T,P} = \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (38a)$$

Inoltre, per le proprietà delle funzioni omogenee avremo che:

$$Y_{T,P} = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad (38b)$$

La proprietà di $Y_{T,P}$ di essere funzione omogenea di grado uno delle n_i permette di scrivere anche la $Y(T,P,n_i)$ in una forma semplice. Infatti dalla definizione di Y abbiamo:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (38c)$$

Per calcolare $Y(T,P,n_i)$ scriviamo:

$$Y(T,P,n_i) = Y(T,P,0) + \int_{T,P,n_i=0}^{T,P,n_i} dY$$

Poiché Y è una grandezza estensiva sarà: $Y(T,P,0) = 0$.

Quindi poiché l'integrazione di dY viene effettuata a T e P costanti, avremo:

$$Y(T,P,n_i) = \int_0^{n_i} dY_{T,P} = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad (39)$$

In completa analogia con la stessa proprietà di G espressa dalla (31a).

Poiché le \bar{Y}_i sono derivate parziali di una funzione $Y = Y(T,P,n_i)$ anche esse sono in genere funzioni delle stesse variabili. Se però T e P sono tenuti costanti, da quanto detto fino ad ora risulta che le

\bar{Y}_i sono funzioni omogenee di grado zero delle n_i cosicché ad esse si applica la relazione (6). Scegliendo tutti gli α_{ik} uguali ad 1 e ponendo $\sum_i n_i = n$ definiamo concentrazione del componente k -esimo la quantità:

$$c_k = \frac{n_k}{n} = \frac{n_k}{\sum_i n_i} \quad (40)$$

Poiché le c_i non sono tutte indipendenti in quanto $\sum_i c_i = 1$, la conoscenza delle c_i determina la composizione del sistema, ma non la sua dimensione. Poiché la proprietà (6) ci assicura che le \bar{Y}_i sono funzioni solo di P , T e delle c_i si deduce che le grandezze parziali molari dipendono dalla composizione ma non dalla dimensione del sistema.

Notiamo infine che la dipendenza funzionale di E dalle n_i che compare nella (34) è diversa da quella che compare nella (29b) in quanto gli insiemi di variabili indipendenti cui la E è riferita sono diversi. Questo significa che:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \neq \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{E}_i \quad (41a)$$

Relazioni analoghe alla (41) valgono per gli altri potenziali termodinamici con l'eccezione di G che per definizione è tale che $\mu_i = \bar{G}_i$. Notiamo infine che se l'equazione (15) viene differenziata rispetto ad n_i tenendo P , T e n_j costanti e quindi avendo introdotto per E l'espressione data dalla (34), si ottiene:

$$\bar{G}_i = \bar{E}_i + P\bar{V}_i - T\bar{S}_i \quad (41b)$$

Generalizzando il risultato di questo esempio possiamo dedurre che le relazioni valide per le variabili estensive di un sistema composto da una sola specie chimica possono essere estese alle componenti corrispondenti grandezze parziali molari definite per un sistema a molti componenti.

Un'ulteriore relazione che costituisce una generalizzazione dell'eq. di Gibbs-Duhem può essere ottenuta per ciascuna grandezza estensiva Y , differenziando la (39) e confrontandola con la (38c). Si ottiene:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP = \sum_i n_i d\bar{Y}_i \quad (42)$$

Applichiamo, come esempio, la (42) all'entropia. A tale scopo introduciamo il coefficiente di espansione termica a pressione costante indicato con α e definito come:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

Allora:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP = \sum_i n_i d\bar{S}_i$$

Inoltre: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \frac{c_p}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\alpha V$

Si ottiene quindi:

$$\frac{c_p}{T} dT - \alpha V dP = \sum_i n_i d\bar{S}_i \quad (43)$$

È opportuno a questo punto fare un commento sulla scelta delle variabili indipendenti. Le derivate parziali che figurano nell'equazione (9) sono ovviamente funzioni anche esse delle variabili adottate come variabili indipendenti nell'equazione (7b). Pertanto (esplicitando la presenza di V e S tra le x_i) avremo:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, x_i} dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, x_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_{S, V, x_j} dx_i$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, x_i} dS + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S, x_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_{S, V, x_j} dx_i$$

Queste relazioni sostituite nella (31b) e in analoghe relazioni che valgono per dH e dA permettono di scrivere i differenziali dei potenziali termodinamici in funzione dei differenziali delle sole variabili estensive.

Da questa scelta per le variabili indipendenti consegue inoltre che i potenziali termodinamici sono funzioni omogenee di grado uno delle variabili indipendenti S, V e x_i . Infatti considerando che E è una funzione omogenea di grado uno e che T e P sono funzioni omogenee di grado zero risulta, ad esempio nel caso di G:

$$G(\lambda S, \lambda V, \lambda x_i) = \lambda E(S, V, x_i) - T\lambda S + P\lambda V = \lambda G(S, V, x_i)$$

Da questo punto di vista potrebbe quindi apparire particolarmente semplice esprimere tutte le grandezze termodinamiche in funzione delle variabili estensive introdotte nella (7b).

In effetti questa semplificazione è puramente formale ed in contraddizione con la scelta di introdurre i potenziali termodinamici con le trasformazioni di Legendre che, come abbiamo visto, servono proprio a sostituire le variabili estensive con le corrispondenti variabili intensive. In altre parole l'energia viene sostituita con i potenziali termodinamici in quei casi in cui per poter stabilire un collegamento tra esperimento e modello fenomenologico è necessario usare P e/o T come variabili indipendenti al posto di V e/o S .

5. L'EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPEYRON

Consideriamo ora un sistema all'equilibrio costituito da un solo componente presente in due fasi che denotiamo con le lettere α e β . Poiché il sistema è all'equilibrio, tutte le pressioni generalizzate hanno lo stesso valore nelle due fasi.

Per la generica grandezza estensiva Y potremo scrivere:

$$Y = Y_\alpha + Y_\beta = n_\alpha y_\alpha + n_\beta y_\beta \quad (44)$$

dove n_α e n_β sono il numero di moli delle due fasi mentre y_α e y_β , chiamate grandezze molari del componente puro nelle fasi α e β , si ottengono derivando Y_α e Y_β rispetto a n_α e n_β e rappresentano rispettivamente il valore di Y per una grammo molecola di ciascuna fase. y_α e y_β sono grandezze intensive, funzioni di T e P , che non dipendono da n_α e n_β e possono essere diverse tra loro (ad esempio nel caso del volume molare) o uguali (ad esempio nel caso del potenziale chimico).

Applichiamo queste considerazioni al caso dell'energia libera.

Avremo:

$$G = G_\alpha + G_\beta = n_\alpha \mu_\alpha + n_\beta \mu_\beta$$

$$\mu_\alpha = \frac{\partial G_\alpha}{\partial n_\alpha} \quad ; \quad \mu_\beta = \frac{\partial G_\beta}{\partial n_\beta}$$

Quindi per la fase α sarà:

$$d\mu_\alpha = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial^2 G_\alpha}{\partial P \partial n_\alpha} \right) dP + \left(\frac{\partial^2 G_\alpha}{\partial T \partial n_\alpha} \right) dT =$$

$$= \left(\frac{\partial V_\alpha}{\partial n_\alpha} \right)_T dP + \left(\frac{\partial(-S_\alpha)}{\partial n_\alpha} \right)_P dT = v_\alpha dP - s_\alpha dT$$

Con una relazione analoga per la fase β .

Poiché all'equilibrio:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

lungo tutto il campo di coesistenza delle due fasi varrà la relazione:

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

Cioè

$$v_\alpha dP - s_\alpha dT = v_\beta dP - s_\beta dT$$

E quindi la condizione di equilibrio è:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta} \quad (45)$$

La (45) è conosciuta come equazione di Clausius-Clapeyron e, come già detto, stabilisce la condizione di equilibrio tra due fasi dello stesso componente al variare di temperatura e pressione.

6. SISTEMI REALI. SOLUZIONI SOLIDE

Per un sistema a molti componenti l'equazione (31b) fornisce:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_i} = \bar{V}_i \quad (46a)$$

Poiché μ_i è funzione di P , T e della composizione del sistema è opportuno sostituire le variabili n_i con le variabili c_i scrivendo:

$$\mu_i = \mu_i(P, T, c_i) \quad ; \quad c_i = c_i(n_1, \dots, n_r)$$

Utilizzando l'equazione (19) e notando che le c_i non sono funzioni di P si ottiene:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, c_i} = \frac{(d\mu_i)_{T, c_i}}{dP} \quad (46b)$$

Nel caso che il sistema sia sostituito da una miscela di gas perfetti l'equazione di stato per ciascun componente è, per definizione:

$$P\bar{V}_i = RT \quad (47)$$

cosicché:

$$(d\mu_i)_{T, c_i} = \bar{V}_i dP = RT(d \ln P)_{T, c_i} \quad (48)$$

Definendo come pressione parziale del componente i in una miscela gassosa la quantità $P_i = c_i P$ si ottiene anche:

$$(d\mu_i)_{T, c_i} = RT(d \ln P_i)_{T, c_i} \quad (49a)$$

Quando la pressione parziale di ciascun componente di una miscela di gas reali è sufficientemente ridotta, il comportamento di ciascun componente si avvicina a quello di un gas perfetto e, nel limite $P_i \rightarrow 0$, possiamo ritenere valida la (47).

In queste condizioni si verifica sperimentalmente che se la pressione parziale del componente i viene variata non solo mediante una variazione della pressione totale, ma anche mediante una variazione a pressione totale costante della concentrazione del componente i , la dipendenza del potenziale chimico di i dalla propria pressione parziale continua ad essere espressa da una espressione analoga alla (49a). Questo consente di scrivere la (49a) in forma più generale:

$$(d\mu_i)_T = RT(d \ln P_i)_T \quad (49b)$$

La (49b) e la (47) descrivono quindi il comportamento dei gas perfetti. Nel caso di gas reali la dipendenza del potenziale chimico della pressione parziale di ciascun componente è assai complicata. Al fine di scrivere una relazione formalmente semplice è opportuno introdurre per ciascun componente una grandezza adimensionale f_i detta *fugacità*, il cui differenziale è definito da una relazione analoga alla (49b) cioè:

$$(d\mu_i)_T = RT(d \ln f_i)_T \quad (50a)$$

Integrando questa relazione tra due stati, quello iniziale alla pressione P° ed alla concentrazione c_i° e quello finale alla pressione P ed alla concentrazione c_i , cui corrispondono le fugacità f_i° e f_i , si ottiene:

$$\mu_i(P, T, c_i) = \mu_i^\circ(P^\circ, T, c_i^\circ) + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (50b)$$

Lo stato iniziale viene comunemente chiamato stato standard del componente i ed è di notevole importanza sceglierlo in maniera opportuna perché tutte le energie libere sono calcolate come differenza rispetto a questo stato.

Di norma si definisce come stato standard del componente i lo stato, in genere fittizio, in cui i è puro e sotto la pressione di 1 Atm ha una fugacità f_i° uguale ad 1. L'introduzione della fugacità è basata sulla constatazione sperimentale che a $T \neq 0$ e per pressioni sufficientemente basse, cioè quando le interazioni tra le molecole sono trascurabili rispetto al moto Browniano di agitazione termica, il rapporto f_i/P_i tende ad 1 cosicché la scelta dello stato standard è basata sull'extrapolazione fino alla pressione di 1 Atm del comportamento mostrato dai gas reali a pressioni molto ridotte. Nel caso di fasi condensate la fugacità viene introdotta ancora mediante le relazioni (50a,b). Lo stato standard è ancora costituito dal componente i puro con $P^\circ = 1$ Atm e $f_i^\circ = 1$, tuttavia a causa della varietà di situazioni microstrutturali che si presentano, in particolare allo stato solido, la struttura microscopica dello stato standard non è fissa ma dipende dal sistema in esame.

In fase condensata viene introdotta per ciascun componente un'altra grandezza adimensionale chiamata *attività* che tiene conto delle variazioni, assai rilevanti, del potenziale chimico di i dovute alle sole variazioni di composizione e cioè a parità di pressione, temperatura e struttura microscopica del sistema.

La definizione dell'attività a_i del componente i in una fase condensata indicata con la lettera α è la seguente:

$$(d\mu_i^\alpha)_{T,P} = RT(d \ln a_i^\alpha)_{T,P} \quad (51)$$

Integrando questa espressione al variare della concentrazione del componente i a parità di tutte le altre variabili termodinamiche e strutturali, si ottiene:

$$\mu_i^\alpha(T, P, c_i) = \mu_i^{\circ\alpha}(T, P, c_i^\circ) + RT \ln a_i^\alpha \quad (52)$$

Lo stato a partire dal quale viene effettuata l'integrazione della (51) e nel quale, come mostrato dalla (52), il potenziale chimico del componente i è pari a $\mu_i^{\circ\alpha}(T, P, c_i^\circ)$ e quindi l'attività è uguale a 1 è detto stato di riferimento. Lo stato di riferimento si trova in fase α ed è caratterizzato da un valore di c_i° uguale ad 1 (i puro in fase α). Inoltre lo stato di riferimento differisce dallo stato standard, che per definizione si trova alla pressione di 1 Atm, in quanto si trova alla pressione P che figura nella (52). Per quel che riguarda lo stato standard, del quale non è stata definita la struttura, è necessario specificare a quale classe di fasi condensate ci si riferisce. Consideriamo quelle fasi condensate, chiamate soluzioni, per le quali la struttura microscopica non varia al variare della concentrazione dei componenti. Nel caso di soluzioni solide, che è quello che più ci interessa, sono in genere possibili diverse strutture microscopiche, cosicché una particolare struttura microscopica con tutte le grandezze che ad essa si riferiscono viene indicata con un indice, quale la lettera α che per questo motivo figura nella (52).

L'invarianza della struttura microscopica con la composizione porta quindi a scegliere anche per lo stato standard la struttura α . La discussione svolta fino ad ora trova la sua applicazione quando si considera l'equilibrio tra più fasi condensate aventi qualche componente in comune. In questo caso infatti l'uguaglianza del potenziale chimico del componente i nelle varie fasi determina univocamente la relazione tra i corrispondenti valori delle attività, solo dopo che per ciascuna fase sono stati definiti gli stati di riferimento con i relativi potenziali chimici. Un'altra importante applicazione dei concetti di fugacità e attività nei sistemi a molti componenti riguarda la distribuzione all'equilibrio di un componente i tra una fase condensata e una fase gassosa. Poiché, come già detto, il potenziale chimico nelle due fasi deve essere uguale, indicando con la lettera g la fase gassosa, dalla (50b) e dalla (52) si ottiene:

$$\mu_i^g(T, P = 1 \text{Atm}) + RT \ln f_i^g = \mu_i^\alpha(T, P) + RT \ln a_i^\alpha$$

Inoltre:

$$\mu_i^\alpha(T, P) = \mu_i^\alpha(T, P = 1 \text{Atm}) + \int_{1 \text{Atm}}^P v_i^\alpha dP$$

dove v_i^α denota il volume molare del componente i nello stato di riferimento (i puro in fase α). A pressioni moderate, poiché v_i^α si riferisce ad una fase condensata, si ha:

$$\mu_i^\alpha(T, P) \cong \mu_i^\alpha(T, P = 1 \text{Atm})$$

Quindi, in questa approssimazione:

$$a_i^\alpha = f_i^g \cdot \exp\left[\frac{\mu_i^{\circ g} - \mu_i^{\circ \alpha}}{RT}\right] = f_i^g \cdot F(T) \quad (53a)$$

dove $\mu_i^{\circ g}$ e $\mu_i^{\circ \alpha}$ sono riferiti alla pressione di 1 Atm e $F(T)$ denota una funzione della sola temperatura. Applicando la (53a) al componente i puro in fase α in equilibrio con il suo vapore, la fugacità del quale denotiamo con f_i^{*g} , si ha $a_i^\alpha = 1$ e $f_i^g = f_i^{*g}$.

Si avrà quindi:

$$1 = f_i^{*g} \cdot F(T) \quad ; \quad F(T) = [f_i^{*g}]^{-1} \quad (53b)$$

Sostituendo questo valore nella (53a) otteniamo una relazione che lega all'equilibrio la fugacità del componente i in fase gassosa con l'attività di i in fase α :

$$a_i^\alpha = \frac{f_i^g}{f_i^{*g}} \quad (54)$$

Se il comportamento di i in fase gassosa non si discosta in maniera sensibile da quello di un gas perfetto, f_i^g si identifica con P_i cioè la pressione parziale del componente i in fase gassosa in equilibrio con i alla concentrazione c_i in fase α , e f_i^{*g} si identifica con P_i^* cioè la pressione parziale di i in fase gassosa in equilibrio con i puro in fase α . Di conseguenza:

$$a_i^\alpha \cong \frac{P_i}{P_i^*} \quad (55a)$$

Le relazioni (54) e (55a) sono molto utili e sono alla base di un metodo largamente utilizzato per la misura delle attività in soluzione solida. Quelle soluzioni solide, per le quali a tutte le composizioni vale la relazione:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*} = c_i \quad (55b)$$

sono definite soluzioni ideali. Questa definizione tiene conto della constatazione sperimentale che $a_i \rightarrow c_i$ per concentrazioni che tendono ad 1 come del resto appare evidente dalla (55b). Nel caso di soluzioni reali la relazione (55b) viene modificata introducendo un fattore correttivo γ_i^α che dipende dalla temperatura, dalla pressione, dalla composizione e dalla struttura microscopica della soluzione. Questo fattore, chiamato coefficiente di attività è definito come:

$$a_i^\alpha = \gamma_i^\alpha c_i^\alpha \quad (55c)$$

La funzione del coefficiente di attività è di racchiudere in un solo parametro l'incapacità della Termodinamica macroscopica di esplicitare la dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione.

Per completare la descrizione a livello macroscopico delle soluzioni solide è opportuno introdurre un gruppo di grandezze dette grandezze termodinamiche di miscelamento. Per semplicità faremo riferimento ad una soluzione di due soli componenti costituita da n_A moli di A e n_B moli di B. Il valore di una qualsiasi grandezza estensiva prima del miscelamento di A e B è dato da:

$$Y_1 = n_A y_A + n_B y_B$$

dove y_A e y_B rappresentano i valori molari di Y in A e B puri. Dopo il miscelamento, che avviene a temperatura e pressione costanti, Y assumerà il valore Y_2 dato da

$$Y_2 = n_A \bar{Y}_A + n_B \bar{Y}_B$$

dove \bar{Y}_A e \bar{Y}_B sono i valori parziali molari di Y relativi ad A e B in soluzione. Indicando con Y^M la differenza $Y_2 - Y_1$ si ha:

$$Y^M = n_A (\bar{Y}_A - y_A) + n_B (\bar{Y}_B - y_B) = n_A \bar{Y}_A^M + n_B \bar{Y}_B^M \quad (56)$$

dove \bar{Y}_A^M e \bar{Y}_B^M , definiti dalla (56), sono chiamati grandezze parziali molari di miscelamento. Se applichiamo la (56) a G, ricordando che lo stato di riferimento di un componente in soluzione è costituito dal componente puro con la stessa struttura microscopica della soluzione solida ed alla stessa temperatura e pressione si ha:

$$\bar{G}_A = \mu_A^\alpha \quad ; \quad g_A = \mu_A^{\circ\alpha}$$

cosicché dalla (52) si ottiene:

$$G^M = RT(n_A \ln a_A + n_B \ln a_B) \quad (57)$$

tralasciando di riportare l'indice α . Dividendo ambo i membri della (57) per $n = n_A + n_B$ e indicando con g^M il rapporto $\frac{G^M}{n}$ cioè

l'energia libera di miscelamento per mole di soluzione si ottiene:

$$g^M = RT(c_A \ln a_A + c_B \ln a_B) \quad (58a)$$

Definizioni analoghe valgono per le altre grandezze

$$s^M = \frac{S^M}{n} = c_A \overline{S}_A^M + c_B \overline{S}_B^M \quad (58b)$$

$$h^M = \frac{H^M}{n} = c_A \overline{H}_A^M + c_B \overline{H}_B^M \quad (58c)$$

$$v^M = \frac{V^M}{n} = c_A \overline{V}_A^M + c_B \overline{V}_B^M \quad (58d)$$

Poiché le relazioni che intercorrono tra le variabili estensive, intercorrono, come dovrebbe essere ovvio, anche tra le grandezze di miscelamento, avremo:

$$G^M = H^M - TS^M \quad (59a)$$

$$S^M = - \left(\frac{\partial G^M}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B} \quad (59b)$$

$$H^M = \left(\frac{\partial \left(\frac{G^M}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, n_A, n_B} \quad (59c)$$

$$V^M = \left(\frac{\partial G^M}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} \quad (59d)$$

dove la (59c) corrisponde ad una analoga relazione tra H e G la cui dimostrazione è banale. Differenziando le grandezze di miscelamento rispetto a n_A o rispetto a n_B si ottengono le grandezze parziali molari di miscelamento \overline{Y}_A^M e \overline{Y}_B^M , già definite dalla (56), che sono del tutto distinte dalle grandezze di miscelamento per mole di soluzione indicate precedentemente con le lettere minuscole nelle equazioni (58).

Quindi differenziando la (57) rispetto ad n_A ed utilizzando sia le definizioni di \overline{S}_A^M , \overline{H}_A^M e \overline{V}_A^M date dalle (58) che le relazioni (59), si ottiene:

$$\overline{G}_A^M = RT \ln a_A \quad (60a)$$

$$\overline{S}_A^M = - \left(\frac{\partial \overline{G}_A^M}{\partial T} \right)_{P, c_A, c_B} = -R \ln a_A - RT \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} \right)_{P, c_A, c_B} \quad (60b)$$

$$\overline{H}_A^M = \left(\frac{\partial \left(\frac{\overline{G}_A^M}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, c_A, c_B} = R \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, c_A, c_B} \quad (60c)$$

$$\overline{V}_A^M = \left(\frac{\partial \overline{G}_A^M}{\partial P} \right)_{T, c_A, c_B} = RT \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial P} \right)_{T, c_A, c_B} \quad (60d)$$

Le relazioni (60) risultano particolarmente semplici nel caso di una soluzione ideale cioè tale che $a_A = c_A$ a qualsiasi concentrazione.

A questo proposito notiamo innanzitutto che dall'equazione di Gibbs-Duhem si ottiene che in una soluzione binaria ideale, anche per il componente B, $a_B = c_B$ a tutte le concentrazioni.

Riportiamo di seguito la dimostrazione di questa proprietà ricordando che per definizione $dc_A + dc_B = 0$ e utilizzando l'equazione (51) nel primo passaggio:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$n_A d \ln a_A + n_B d \ln a_B = 0$$

$$n_A d \ln c_A + n_B d \ln a_B = 0$$

$$n_A \frac{dc_A}{c_A} + n_B d \ln a_B = 0$$

$$n dc_A + n c_B d \ln a_B = 0$$

$$\frac{dc_A}{c_B} + d \ln a_B = 0$$

$$\frac{dc_B}{c_B} = d \ln a_B$$

$$\ln c_B = \ln a_B + \text{cost}$$

Se $c_B = 1$, per definizione $a_B = 1$ e quindi la costante è nulla cosicché $a_B = c_B$. Pertanto, in una soluzione ideale, le relazioni (60) si scrivono:

$$\overline{G}_A^M = RT \ln c_A \quad (61a)$$

$$\overline{S}_A^M = -R \ln c_A \quad (61b)$$

$$\overline{H}_A^M = \overline{V}_A^M = 0 \quad (61c)$$

Sostituendo queste espressioni nelle (58) si ottengono le grandezze di miscelamento per mole di una soluzione binaria ideale:

$$g^M = RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (62a)$$

$$s^M = -R(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \quad (62b)$$

$$h^M = v^M = 0 \quad (62c)$$

Benché le soluzioni reali possono discostarsi anche in misura notevole da quelle ideali è conveniente riferire le proprietà di una

soluzione solida reale a quelle di una soluzione solida ideale introducendo delle grandezze chiamate grandezze di eccesso.

Definiamo quindi come grandezze termodinamiche di eccesso le seguenti quantità:

$$Y^E = Y^M - Y_{ideale}^M \quad ; \quad \bar{Y}_A^E = \bar{Y}_A^M - \bar{Y}_A^{ideale} \quad ;$$

$$y^E = y^M - y_{ideale}^M$$

Da queste definizioni otteniamo per G la seguente relazione:

$$G^E = RT \left[n_A \ln \left(\frac{a_A}{c_A} \right) + n_B \ln \left(\frac{a_B}{c_B} \right) \right]$$

da cui, mediante la (55c), la (56) e le definizioni (58) si deduce:

$$G^E = RT [n_A \ln \gamma_A + n_B \ln \gamma_B] \quad (63a)$$

$$\bar{G}_A^E = RT \ln \gamma_A \quad (63b)$$

$$g^E = RT [c_A \ln \gamma_A + c_B \ln \gamma_B] \quad (63c)$$

Relazioni del tipo delle (63) possono essere scritte in maniera del tutto analoga anche per S, H e V. L'introduzione di tutte queste grandezze completa la descrizione macroscopica delle soluzioni solide da un punto di vista formale. Tutto il formalismo sviluppato fino ad ora e che così come è stato esposto è dotato apparentemente solo di consistenza interna trova la sua giustificazione nella corrispondenza con i risultati sperimentali e con i modelli teorici che possono essere sviluppati a livello microscopico. Chiaramente questa è l'unica giustificazione per un formalismo matematico destinato a descrivere un insieme di fenomeni fisici.

7 LA FUNZIONE DI RIPARTIZIONE

Il collegamento tra Termodinamica macroscopica e modelli microscopici si ottiene con i metodi della meccanica statistica e più precisamente introducendo il concetto di funzione di ripartizione. Se indichiamo con \tilde{H} l'operatore Hamiltoniano di un dato sistema, si definisce funzione di ripartizione la quantità:

$$Q = \text{Tr} \left(e^{-\frac{\tilde{H}}{kT}} \right) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (64)$$

dove gli E_i sono gli autovalori di \tilde{H} e k è la costante di Boltzmann. La definizione classica della funzione di ripartizione è data dalla stessa espressione con l'avvertenza che tutti gli stati microscopici non distinguibili, che corrispondono allo stesso stato quantico debbono essere contati una volta sola nella somma (64). La meccanica statistica stabilisce inoltre che la probabilità w_i che un sistema macroscopico in equilibrio termico si trovi nello stato quantico con energia E_i , è data dalla seguente distribuzione normalizzata detta distribuzione di probabilità canonica :

$$w_i = F e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (65a)$$

dove F è una quantità che dipende da tutte le variabili indipendenti che caratterizzano il sistema. Sommando la (65a) su tutti gli stati quantici del sistema si ottiene $1 = \sum_i w_i = F \cdot Q$ cioè $F = Q^{-1}$ cosicché:

$$w_i = Q^{-1} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (65b)$$

Un'ulteriore relazione lega infine l'entropia con la distribuzione di probabilità canonica attraverso la seguente definizione:

$$S = -k \sum_i w_i \ln w_i \quad (66a)$$

Dalle relazioni precedenti discende che l'energia interna E del sistema è data da:

$$E = \sum_i w_i E_i \quad (66b)$$

Le relazioni (64)-(66) permettono di dedurre una importante relazione che lega l'energia libera di Helmholtz e la funzione di ripartizione :

$$A = E - TS = \sum_i w_i E_i + kT \sum_i w_i \ln w_i = \sum_i w_i \left[E_i + kT \left(-\frac{E_i}{kT} - \ln Q \right) \right] = -\sum_i w_i kT \ln Q$$

cioè sommando sui w_i

$$A = -kT \ln Q \quad (67)$$

La relazione (67) permette di ricavare in linea di principio tutte le grandezze termodinamiche di un sistema macroscopico se si conosce il suo spettro energetico in funzione del volume. Infatti:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (68)$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (69)$$

$$E = A + TS = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (70)$$

$$G = A + PV = -kT \left[\ln Q - V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, n_i} \right] = -kT \left[\ln Q - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T, n_i} \right] \quad (71)$$

Nel caso di fasi condensate che si trovino a pressioni sufficientemente basse, vale a dire dell'ordine di quella ambiente, il termine PV è molto piccolo rispetto ad A cosicché i due potenziali A e G possono essere scambiati senza che si incorra in errori rilevanti. In effetti poiché i potenziali termodinamici sono definiti a meno di una costante arbitraria ciò che interessa è di esaminare l'effetto causato dal termine PV sulle variazioni di G rispetto alle variazioni di A . Se, a pressione costante, si considera l'andamento di G in funzione di parametri quali la composizione chimica o la struttura microscopica di un sistema in fase condensata, il volume del sistema in queste condizioni non varia in maniera sensibile, cosicché il termine PV , cioè la differenza tra A e G è praticamente costante e le variazioni di A coincidono con le variazioni di G . Di conseguenza in questi casi è lecito usare la (67) per calcolare le variazioni di A e poi confonderle con le variazioni di G , evitando l'uso della relazione (71).

La relazione (67) benché formalmente semplicissima richiede come abbiamo visto la conoscenza dell'intero spettro energetico del sistema. Allo scopo di semplificare il problema è necessario introdurre un' approssimazione che benché apparentemente drastica risulta giustificata, per le soluzioni solide, dal ragionevole accordo che si verifica tra predizioni teoriche e verifiche sperimentali, almeno relativamente ad alcune classi di fenomeni. Supporremo allora che l'Hamiltoniana del sistema possa essere scritta come somma di due contributi:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_c^{eq} + \tilde{H}_{nc} \quad (72)$$

dove \tilde{H}_c^{eq} dipende solo dalla configurazione del sistema e cioè dalla natura della specie chimica che occupa ciascuna posizione di equilibrio del reticolo cristallino, mentre \tilde{H}_{nc} comprende tutti gli altri contributi all'energia del sistema. Supporremo inoltre che \tilde{H}_{nc} non dipenda dai parametri che specificano la configurazione del sistema. In queste condizioni l'equazione di Schrödinger risulta separabile e ciascun autovalore dell'Hamiltoniana della soluzione solida viene ad essere la somma di due autovalori qualsiasi di \tilde{H}_c^{eq} e \tilde{H}_{nc} :

$$E_i = (E_c^{eq})_k + (E_{nc})_j$$

Di conseguenza la funzione di ripartizione assumerà la forma

$$Q = \left\{ \sum_k \exp \left[-\frac{(E_c^{eq})_k}{kT} \right] \right\} \left\{ \sum_j \exp \left[-\frac{(E_{nc})_j}{kT} \right] \right\} = Q_c \cdot Q_{nc} \quad (73)$$

Poiché per determinare gli effetti sulle funzioni termodinamiche che derivano dalla configurazione del sistema si utilizza il logaritmo di Q , è chiaro che sarà sufficiente considerare solo il secondo fattore della (73). Si potrà quindi scrivere a meno di una costante:

$$\ln Q = \ln Q_c \quad (74)$$

Nonostante la semplificazione del problema conseguente al passaggio dalla (73) alla (74) il calcolo esatto di Q_c è un problema estremamente complesso, cosicché è necessario far ricorso a

ulteriori approssimazioni una delle quali richiede l'introduzione di un nuovo concetto ed è discussa nel seguito.

Al fine di specificare univocamente la configurazione di un solido cristallino è necessario assegnare la specie chimica che occupa ciascuna posizione reticolare. Questa specificazione è chiaramente impossibile e fortunatamente non necessaria per la descrizione delle proprietà macroscopiche del sistema. Se, nel caso di una soluzione solida cristallina composta da due o più componenti, le varie specie chimiche si distribuiscono tra le posizioni del reticolo cristallino non a caso ma con certe regolarità, diremo che la soluzione solida in questione esibisce un certo grado d'ordine ed identificheremo questo grado d'ordine mediante un insieme di parametri macroscopici che denotiamo collettivamente con la lettera r . Questo insieme di parametri è tale che data una certa configurazione è possibile dedurre da questa in maniera univoca il valore dei parametri d'ordine corrispondenti. Di converso invece, dato un valore di r , benché da questo valore non sia possibile dedurre in modo univoco la configurazione corrispondente, definiremo completo un'insieme di parametri d'ordine se da esso è possibile dedurre il valore medio di alcune proprietà della soluzione solida, tra cui l'energia configurazionale nelle configurazioni corrispondenti a quel particolare valore di r . In altre parole un insieme completo di parametri d'ordine non determina univocamente una configurazione bensì un gruppo di configurazioni ed il corrispondente valore medio di alcune

proprietà macroscopiche del sistema. Ammetteremo inoltre che il valore dell'energia di ciascuna configurazione corrispondente ad un certo valore di r differisca dal valore medio relativo allo stesso valore di r di una quantità trascurabile, cosicché nella Q_c sarà possibile sostituire agli addendi corrispondenti ad un certo valore di r un solo termine calcolato con l'energia media di quel gruppo di configurazioni, moltiplicato per il numero di configurazioni appartenenti a quel gruppo.

Scriveremo allora:

$$Q_c = \sum_r Q(r) = \sum_r g_r \exp\left[-\frac{\overline{E_c}(r)}{kT}\right] \quad (75)$$

dove g_r è il numero di configurazioni relativo ad un certo valore di r e $\overline{E_c}(r)$ è il corrispondente valore medio dell'energia configurazionale. Al fine di dedurre dalla (75) la condizione di equilibrio del sistema, utilizzeremo una proprietà degli insiemi canonici e cioè che per un insieme descritto da una distribuzione canonica di probabilità il valore del logaritmo della (75) corrisponde con buona approssimazione al logaritmo del termine più grande che figura nella somma (75). Di conseguenza nella determinazione delle proprietà di equilibrio del sistema è lecito rimpiazzare $\ln Q_c$ con $\ln Q(r^M)$ dove r^M è il valore dei parametri d'ordine per cui $Q(r)$ è massima. Poiché ad un massimo della funzione $Q(r)$ corrisponde un minimo della funzione A , questa procedura corrisponde da un punto di vista termodinamico alla minimizzazione dell'energia libera di Helmholtz in funzione di r .

8 MODELLI DI SOLUZIONI SOLIDE

Le considerazioni sviluppate fino ad ora permettono di prevedere, sia pure a livello qualitativo, alcune proprietà delle soluzioni solide. Nel seguito ci riferiremo ad una soluzione solida comprendente N siti reticolari occupati completamente da due specie chimiche A e B con N_A e N_B atomi rispettivamente. Il modello più semplice per questo sistema è quello di una soluzione solida ideale. Questo modello ipotizza che il volume e l'energia configurazionale del sistema non dipendono dalla configurazione cosicché una configurazione che separi gli atomi di A dagli atomi di B (a meno di un'interfaccia) ha lo stesso volume e la stessa energia di qualsiasi altra configurazione. L'energia configurazionale del sistema, che d'ora in poi chiameremo semplicemente energia, è quindi data da $E_A + E_B$ dove E_A ed E_B sono l'energia di N_A atomi di A e N_B atomi di B nello stato di riferimento. Poiché il sistema presenta un solo livello di energia occorre determinare la degenerazione g tenendo conto dei soli stati microscopici distinguibili cioè di tutte le configurazioni diverse che sono possibili nel caso in esame. Dati N atomi esistono $N!$ modi diversi di distribuirli tra i siti reticolari. Tuttavia se consideriamo gli N_A siti occupati da A tutte le permutazioni tra questi N_A siti conducono a configurazioni indistinguibili e altrettanto avviene per le permutazioni degli N_B siti occupati da B . Pertanto sarà:

$$Q_c = g e^{-\frac{(E_A+E_B)}{kT}} = \left[\frac{N!}{N_A! N_B!} \right] e^{-\frac{(E_A+E_B)}{kT}}$$

$$A = E_A + E_B - kT[\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!]$$

Usando l'approssimazione di Stirling per i fattoriali, avremo:

$$\ln(n!) \cong n \ln n - n$$

$$A = E_A + E_B + kT[N_A \ln c_A + N_B \ln c_B]$$

Introducendo la costante dei gas $R=N^\circ k$ dove N° è il numero di Avogadro e ricordando che $n_A = N_A/N^\circ$ dove n_A è il numero di moli di A, si può scrivere

$$A = E_A + E_B + RT[n_A \ln c_A + n_B \ln c_B] \quad (76)$$

$$A^M = G^M = RT[n_A \ln c_A + n_B \ln c_B] \quad (77)$$

dove, nella (77) l'indice M identifica le grandezze di miscelamento e si è tenuto conto che $V^M = 0$ e che il fattore di degenerazione nella funzione di ripartizione dei componenti puri è uguale ad uno. Risulta inoltre dalla (58b) e dalla (59b):

$$s^M = -R[c_A \ln c_A + c_B \ln c_B] \quad (78)$$

cosicché a partire da un modello statistico è possibile ritrovare tutti i risultati già ottenuti per una soluzione solida ideale a partire da un modello termodinamico.

9 IL MODELLO DI ISING

Il più semplice modello di sistema a molti componenti che permette di descrivere qualitativamente il comportamento dei sistemi reali è il modello di Ising.

Questo modello assume che l'energia configurazionale sia la somma delle energie di interazione tra coppie di atomi e che tutte le interazione tra atomi che non sono primi vicini possano essere trascurate. Questa approssimazione aggiunta alle altre già fatte per giungere alla relazione (74) rende questo modello una descrizione estremamente semplificata della realtà. In effetti però una soluzione rigorosa del modello di Ising presenta notevoli difficoltà cosicché ci limiteremo ad illustrare quella che è chiamata l'approssimazione di ordine zero che nel caso di una soluzione solida, viene chiamata soluzione solida regolare. Rifacendoci al caso di due specie chimiche, siano N_{AA} , N_{BB} e N_{AB} il numero medio di coppie AA, BB e AB presenti nel sistema, ognuna delle quali contribuisce all'energia totale un'energia di coppia pari a E_{AA} , E_{BB} e E_{AB} . L'energia della soluzione solida sarà allora:

$$E = N_{AA}E_{AA} + N_{BB}E_{BB} + N_{AB}E_{AB} \quad (79)$$

Se z è il numero di primi vicini, ogni atomo A genererà z coppie di tipo AA o AB. Avremo :

$$zN_A = 2N_{AA} + N_{AB}$$

dove il fattore 2 deriva dal fatto che contando su tutto il cristallo ciascuna coppia AA viene considerata 2 volte. Analogamente

$$zN_B = 2N_{BB} + N_{AB}$$

Sostituendo N_{AA} e N_{BB} dati delle ultime due relazioni nella (79) si ottiene

$$E = \frac{1}{2} z N_A E_{AA} + \frac{1}{2} z N_B E_{BB} + N_{AB} \left[E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) \right] \quad (80)$$

Poiché i primi due termini della (80) corrispondono alle energie di N_A atomi di A e N_B atomi di B negli stati standard rispettivi, introducendo il parametro ω definito da

$$\omega = E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) \quad (81)$$

che è una costante del sistema, si ottiene :

$$E = E_A + E_B + N_{AB} \omega \quad (82)$$

Facciamo ora l'ipotesi (che dimostreremo più avanti) che nel caso $\omega > 0$ la condizione di equilibrio ottenuta massimizzando $Q(r)$ corrisponda ad una distribuzione casuale di A e B tra i siti reticolari. Avremo allora che N_{AB} sarà uguale al numero medio di coppie AB o BA per sito, moltiplicato per il numero di siti cioè:

$$N_{AB} = \frac{1}{2} (z c_A c_B + z c_B c_A) N = z N c_A c_B \quad (83)$$

e che il numero di configurazioni distinguibili sarà uguale al numero di modi diversi di scegliere N_A siti su un totale di N, cioè:

$$g = \binom{N}{N_A} = \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!} = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (84)$$

È facile vedere che la (84) fornisce un valore per g uguale a quello delle soluzioni ideali e quindi fornisce il numero di tutte le configurazioni distinguibili del sistema, alcune delle quali non corrisponderanno affatto ad una distribuzione casuale di A e B tra i siti reticolari.

Di conseguenza l'energia di queste configurazioni potrà discostarsi in maniera sensibile dal valore medio che si ottiene dalle relazioni (82) e (83). Tuttavia la grandissima maggioranza delle configurazioni corrisponderà ad una distribuzione casuale cosicché le relazioni (82)-(84) ci forniscono una conveniente semplificazione del problema (approssimazione di ordine zero del modello di Ising). Da queste relazioni otteniamo

$$Q_c = \left[\frac{N!}{N_A!N_B!} \right] \exp \left[- \frac{(E_A + E_B + zNc_Ac_B\omega)}{kT} \right]$$

e quindi :

$$A = -kT \ln \left[\frac{N!}{N_A!N_B!} \right] + E_A + E_B + zNc_Ac_B\omega \quad (85)$$

Da questa relazione ricordando che il contributo a G^M proveniente dal volume di miscelamento di una soluzione solida reale, benché non nullo è comunque trascurabile, si ottiene in analogia con la (77) e definendo $\Omega = N^o\omega$

$$G^M \cong RT [n_A \ln c_A + n_B \ln c_B] + z(n_A + n_B)c_Ac_B\Omega \quad (86)$$

Se sottraiamo l'energia libera di miscelamento della soluzione ideale corrispondente e dividiamo per il numero totale di moli, n_A+n_B , si ottiene:

$$g^E = zc_Ac_B\Omega \quad (87)$$

$$s^E = 0 \quad (88)$$

da cui ricordando che $g^E = h^E - Ts^E$ si ottiene:

$$h^E = h^M = zc_Ac_B\Omega \quad (89)$$

dove nella eguaglianza si è fatto uso della relazione (62c) in base alla quale $h^M_{ideale} = 0$.

L'assenza di entropia di eccesso è la caratteristica peculiare delle soluzioni regolari che mette questo modello di soluzione in contrasto con il comportamento di buona parte delle soluzioni reali. Dalla relazione (87) è possibile ricavare il coefficiente di attività delle soluzioni regolari. A questo scopo dimostriamo una relazione valida per qualsiasi grandezza estensiva Y .

Per definizione:

$$Y = n_A \bar{Y}_A + n_B \bar{Y}_B$$

$$y = c_A \bar{Y}_A + c_B \bar{Y}_B = c_A \bar{Y}_A + (1 - c_A) \bar{Y}_B \quad (90)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial c_A} \right)_{P,T} = \bar{Y}_A - \bar{Y}_B + c_A \left(\frac{\partial \bar{Y}_A}{\partial c_A} \right)_{P,T} + c_B \left(\frac{\partial \bar{Y}_B}{\partial c_A} \right)_{P,T} \quad (91)$$

Ma la relazione di Gibbs-Duhem, che per una mole di composto binario a pressione e temperatura costanti si scrive:

$$c_A (d\bar{Y}_A)_{P,T} + c_B (d\bar{Y}_B)_{P,T} = 0$$

ci assicura che la somma degli ultimi due termini della (91a) è nulla cosicché:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial c_A} \right)_{P,T} = \bar{Y}_A - \bar{Y}_B \quad (91b)$$

Eliminando \bar{Y}_B tra (90) e (91b) si ottiene:

$$y = \bar{Y}_A - c_B \left(\frac{\partial y}{\partial c_A} \right)_{P,T} \quad (92)$$

Applicando la (92) a g^E si ottiene:

$$g^E = \bar{G}_A^E - c_B \left(\frac{\partial g^E}{\partial c_A} \right)_{P,T}$$

e con l'aiuto della (87)

$$\overline{G}_A^E = c_B \left(\frac{\partial(zc_A c_B \Omega)}{\partial c_A} \right)_{P,T} + zc_A c_B \Omega = zc_B^2 \Omega$$

cioè, ricordando la (63b)

$$\overline{G}_A^E = RT \ln \gamma_A = zc_B^2 \Omega$$

e quindi

$$\ln \gamma_A = \frac{zc_B^2 \Omega}{kT} \quad (93)$$

Le relazioni (88), (89) e (93) sono tra le conseguenze più importanti del modello statistico di soluzione regolare. Benché sia possibile calcolare il fattore g in maniera più accurata di quanto fornito dalla (84), il modello di Ising presenta il limite intrinseco di ridurre tutte le deviazioni dal comportamento ideale a fattori puramente configurazionali. Comunque il modello delle soluzioni regolari fornisce la base qualitativa per la discussione dei diagrammi di fase che verrà svolta nel seguito.

10 LE TRANSIZIONI ORDINE-DISORDINE

Supponiamo che il reticolo di una soluzione solida contenente N siti possa essere suddiviso in due sottoreticoli a e b contenenti ciascuno $n=N/2$ siti reticolari e che ogni sito di ciascun sottoreticolo abbia z primi vicini tutti appartenenti all'altro sottoreticolo. Se i siti del reticolo vengono occupati da due specie chimiche A e B con concentrazioni c_A e c_B , potrà verificarsi che ciascuna delle due specie tenda ad occupare in maniera preferenziale uno di sottoreticoli, ad esempio A tenderà ad occupare il sottoreticolo a e B il sottoreticolo b . Questa situazione rappresenta un esempio particolarmente semplice di soluzione solida ordinata ed il suo stato d'ordine può essere caratterizzato con un parametro r chiamato grado d'ordine a lungo raggio che fornisce la distribuzione media di A e B sui due sottoreticoli. Il motivo di questa denominazione deriva dal fatto che la diversa probabilità con la quale i due sottoreticoli sono popolati da A e B si estende a tutto il cristallo. Anche nel semplice caso in esame la definizione del grado d'ordine a lungo raggio richiede una certa attenzione. Per definire r seguiremo la seguente procedura che è valida per $c_A \leq 0.5$.

Se il sottoreticolo a è quello che tende ad essere occupato preferenzialmente dalla specie A , chiamando c_A^i e c_B^i le concentrazioni di A e di B sull' i -esimo sotto reticolo definiamo implicitamente r mediante le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}
 c_A^a &= c_A(1+r) \\
 c_A^b &= c_A(1-r) \\
 c_B^a &= c_B - c_A r \\
 c_B^b &= c_B + c_A r
 \end{aligned}
 \tag{94}$$

da cui si ottiene, come deve essere:

$$c_A^a + c_B^a = c_A^b + c_B^b = c_A + c_B = 1 \tag{95}$$

Poiché per ipotesi $c_A^a \geq c_A$ si ha che $r \geq 0$; inoltre se tutti gli atomi A sono sul sottoreticolo a si ha che $c_A^b = 0$ e quindi $r = 1$. Si ricava quindi $1 \geq r \geq 0$. L'espressione esplicita per r si ottiene da ciascuna delle (94). Ad esempio dalla prima e dall'ultima si ha:

$$r = \frac{(c_A^a - c_A)}{c_A} = \frac{(c_B^b - c_B)}{c_A} \tag{96}$$

In conseguenza di queste definizioni tutte le concentrazioni che figurano nelle (94) risultano, come deve essere maggiori od uguali a zero. Infine, nel caso che fosse $c_A > 0.5$ si applicano tutte le definizioni precedenti, scambiando i ruoli di A e B.

Calcoliamo ora il numero medio dei tre tipi di coppie di atomi che indichiamo ancora con N_{AA} , N_{BB} e N_{AB} , cui associamo l'energia di coppia E_{AA} , E_{BB} e E_{AB} . Poiché il numero di atomi A sul sottoreticolo a è $nc_A(1+r)$ e ciascuno di questi atomi ha z primi vicini del sottoreticolo b, di cui mediamente un frazione pari a $c_A(1-r)$ è di tipo a, sarà:

$$N_{AA} = nc_A(1+r)zc_A(1-r) = nzc_A^2(1-r^2)$$

$$N_{BB} = n(c_B - c_A r)z(c_B + c_A r) = nz(c_B^2 - c_A^2 r^2)$$

$$N_{AB} = n[c_A(1+r)z(c_B + c_A r) + c_A(1-r)z(c_B - c_A r)] = 2nzc_A(c_B + c_A r^2)$$

Ricordando che $\omega = E_{AB} - \frac{1}{2}E_{AA} - \frac{1}{2}E_{BB}$, l'energia configurazionale media sarà:

$$E(r) = nzc_A^2 E_{AA} + nzc_B^2 E_{BB} + 2znc_A c_B \left[\omega + \frac{E_{AA}}{2} + \frac{E_{BB}}{2} \right] - nzc_A^2 r^2 [E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}] =$$

$$= nzc_A (c_A + c_B) E_{AA} + nzc_B (c_A + c_B) E_{BB} + 2zn\omega c_A c_B + 2zn\omega c_A^2 r^2$$

Cioè

$$E(r) = \frac{N}{2} zc_A E_{AA} + \frac{N}{2} zc_B E_{BB} + Nz\omega c_A c_B + Nz\omega c_A^2 r^2 \quad (97)$$

Confrontando la (97) con le relazioni (80)-(84) e indicando con $E(0)$ l'energia configurazionale corrispondente a $r = 0$ si ottiene:

$$E(r) = E(0) + Nz\omega c_A^2 r^2 \quad (98)$$

Per calcolare il numero di configurazioni distinguibili associate ad un certo valore di r seguiremo la procedura di contare tutte le configurazioni che hanno lo stesso valore di r anche se per alcune di esse l'energia configurazionale si discosta in maniera sensibile dal valor medio calcolato con la (98). Il numero di configurazioni sarà perciò dato dal numero di modi diversi di scegliere $nc_A(1+r)$ siti su un totale di n sul sottoreticolo a , moltiplicato per il numero di modi di scegliere $nc_A(1-r)$ siti su un totale di n sul sottoreticolo b , quindi:

$$g(r) = \frac{n!}{[nc_A(1+r)]! [n(c_B - c_A r)]!} \cdot \frac{n!}{[nc_A(1-r)]! [n(c_B + c_A r)]!}$$

Poiché è:

$$Q(r) = g(r) \exp\left[-\frac{E(r)}{kT}\right] \quad (99)$$

differenziando la (99) è possibile determinare il valore di r^M . Per convenienza di calcolo è più semplice differenziare $\ln Q(r)$ piuttosto che $Q(r)$, ricordando che dall'approssimazione di Stirling si ricava:

$$\frac{d \ln(x!)}{dx} \cong \ln x$$

In questa approssimazione si ottiene:

$$\frac{d \ln g(r)}{dr} = -nc_A \ln[nc_A(1+r)] + nc_A \ln[n(c_B - c_A r)] + nc_A \ln[nc_A(1-r)] - nc_A \ln[n(c_B + c_A r)]$$

e quindi:

$$\frac{d \ln Q(r)}{dr} = nc_A \ln \frac{[nc_A(1-r)][n(c_B - c_A r)]}{[nc_A(1+r)][n(c_B + c_A r)]} - \frac{4nz\omega c_A^2}{kT} \cdot r$$

da cui imponendo che $Q(r)$ sia stazionaria si ricava la condizione che deve essere soddisfatta da r :

$$\ln \frac{(1-r)(c_B - c_A r)}{(1+r)(c_B + c_A r)} = \frac{4z\omega c_A r}{kT} \quad (100)$$

Poiché $r \geq 0$, la relazione (100) mostra che se $\omega \geq 0$ l'unica soluzione possibile è data da $r = 0$. Questa constatazione giustifica quindi l'ipotesi fatta per le soluzioni regolari che una distribuzione casuale di A e B su tutto il reticolo corrisponde alla configurazione d'equilibrio se $\omega \geq 0$. Se $\omega < 0$ esiste la possibilità che la (100) sia soddisfatta anche per un valore di $r \neq 0$.

Per discutere quantitativamente questa possibilità semplifichiamo la (100) ponendo $c_A = c_B = 0.5$. In questo caso e nell'ipotesi $\omega < 0$ avremo:

$$\ln\left(\frac{1+r}{1-r}\right) = \frac{z|\omega|r}{kT} \quad (101)$$

Graficando i due membri della (101) in funzione di r (fig. 1) le intersezioni delle due curve ci danno le soluzioni della (101).

Al crescere della temperatura la pendenza della retta che rappresenta il membro di destra della (101) decresce, e poiché la derivata seconda del membro di sinistra della (101) è positiva l'intersezione per $r \neq 0$ si avvicina a quella corrispondente a $r = 0$.

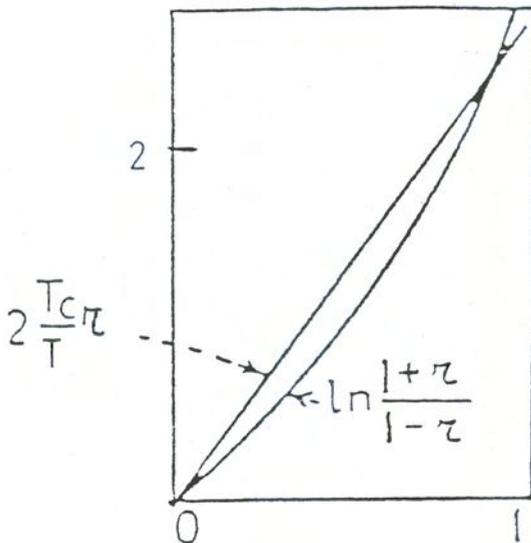


Fig. 1 - Soluzione grafica dell'equazione 101

In conseguenza ci sarà una temperatura T_c , detta temperatura critica, per la quale le due intersezioni verranno a coincidere nell'origine. A questa temperatura le due curve avranno nell'origine la stessa pendenza e quindi

$$\left. \frac{d\left(\ln \frac{1+r}{1-r}\right)}{dr} \right|_{r=0} = 2 = \frac{z|\omega|}{kT_c}$$

da cui si ottiene

$$T_c = \frac{z|\omega|}{2k} \quad (102)$$

In conclusione per $T < T_c$ esiste una soluzione della (101) diversa da quella banale $r = 0$. Questa soluzione, ottenuta graficamente dalla (101) è riportata in funzione di T/T_c . nella fig. 2.

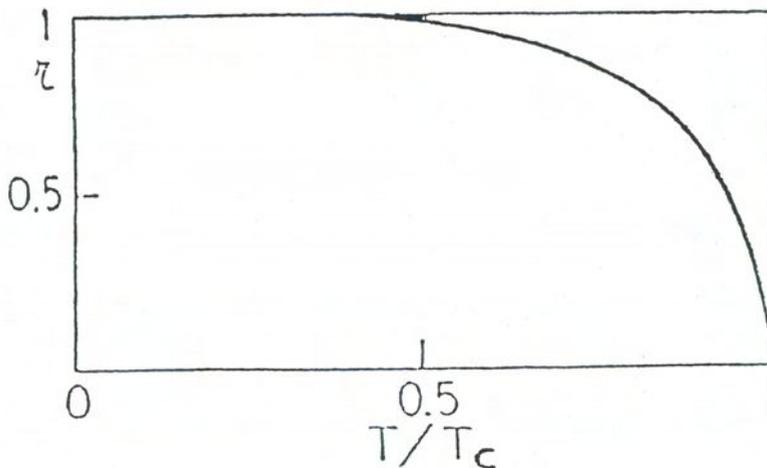


Fig. 2 - Grado d'ordine a lungo raggio di un sistema a due componenti in funzione della temperatura

Questi risultati valgono anche per la (100) tenendo presente però che la temperatura critica dipende dalla composizione. Il valore della temperatura critica si ricava dalla (100) eguagliando il valore nell'origine delle derivate dei due membri.

Si ottiene:

$$T_c = \frac{2z|\omega|}{k} c_A c_B \quad (103)$$

Abbiamo quindi che T_c è una funzione parabolica della composizione, simmetrica rispetto al valore 0.5 della concentrazione per il quale assume il valore più alto. Una volta ottenuto il valore di r che soddisfa la (100) cioè r^M , la (99) fornisce $Q(r^M)$ e da $Q(r^M)$ si ottengono tutte le grandezze termodinamiche della soluzione solida ordinata.

La fig. 3 riporta l'energia libera di Gibbs in funzione del grado d'ordine, per varie temperature, nel caso $c_A = 0.5$, nella solita approssimazione che il volume del sistema non dipenda dal grado d'ordine, cosicché le variazioni di G coincidono con le variazioni di A .

Poiché le curve di fig. 3 si riferiscono al caso $\omega < 0$, E_{AB} sarà minore di $(E_{AA} + E_{BB})/2$ e poichè E_{AA} e E_{BB} sono negativi, E_{AB} sarà più negativo di $(E_{AA}+E_{BB})/2$, il che corrisponde ad una energia di interazione tra specie chimiche diverse più alta in modulo di quella media tra atomi uguali. È chiaro che questo caso è l'unico in cui lo stato ordinato può essere più stabile di quello disordinato.

Infatti se atomi uguali interagiscono, in media, più fortemente di atomi diversi, in modo da tendere a formare il minor numero possibile di coppie AB, a qualsiasi temperatura lo stato disordinato in cui ciascun atomo forma $z/2$ coppie uguali e $z/2$ coppie diverse sarà più stabile di quello perfettamente ordinato in cui ciascun atomo forma z coppie con atomi diversi (se $c_A = c_B = 0.5$).

Addirittura, se $\omega > 0$, vedremo in seguito che possono darsi delle condizioni in cui la soluzione solida disordinata non è stabile rispetto a qualche altro stato che in qualche modo separi le due specie chimiche. Dalle fig. 1 e 3 si vede che al diminuire della temperatura il minimo dell'energia libera (A o G) si sposta verso valori di r sempre più grandi e si avvicina ad $r = 1$ quando la temperatura tende allo zero assoluto. Inoltre per T che tende a T_c la curva dell'energia libera diventa molto piatta al variare di r intorno allo zero, cosicché per $T \approx T_c$, fluttuazioni anche piccole dell'energia intorno al valore di equilibrio in zone del sistema di dimensioni relativamente elevate, possono portare a valori di r diversi da zero in quelle stesse zone.

Le considerazioni svolte per i fenomeni d'ordine di tipo chimico possono essere applicate ad altri casi nei quali si manifestano fenomeni cooperativi di creazione di uno stato ordinato, quali ad esempio il ferromagnetismo cioè l'allineamento dei momenti magnetici degli atomi di un solido lungo una direzione che può essere quella di un debole campo magnetico applicato dall'esterno.

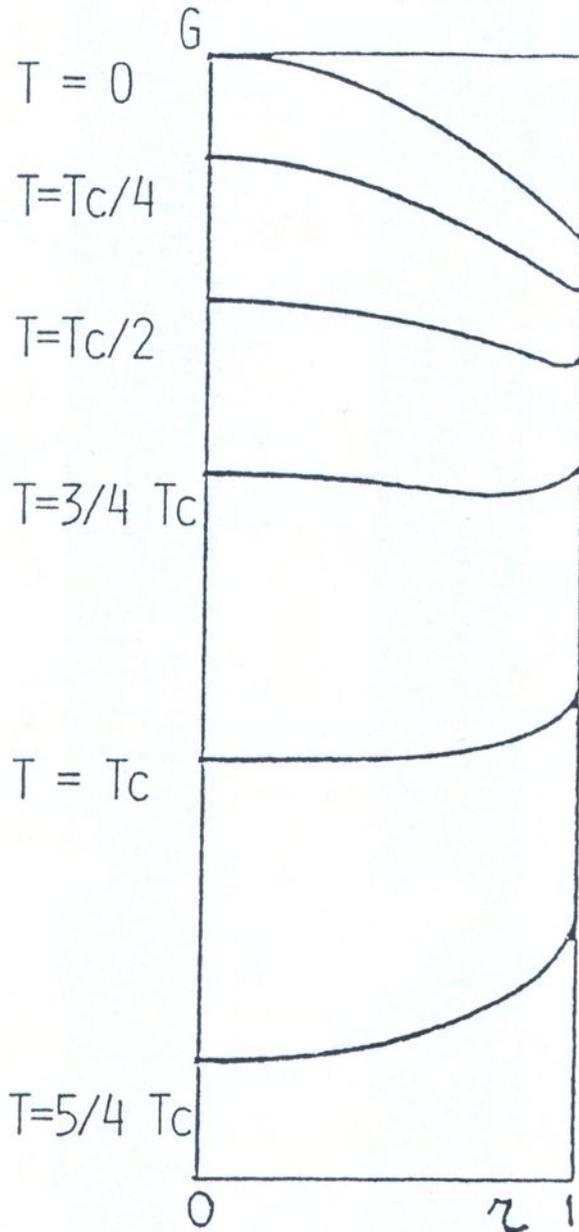


Fig. 3 - Energia libera di Gibbs in un sistema equimolare a due componenti in funzione del grado d'ordine a lungo raggio, per varie temperature

Poiché la descrizione a livello quantitativo dell'interazione tra i momenti magnetici di due atomi di un solido è un problema assai complesso, noi ci limiteremo a postulare l'esistenza di una interazione tra i momenti magnetici di atomi primi vicini e ammetteremo che l'energia totale di un solido ferromagnetico contiene un termine di natura configurazionale legato al numero di coppie di momenti magnetici paralleli ed antiparalleli.

Scriveremo quindi indicando con E_m l'energia configurazionale di origine magnetica:

$$E_m = -J(n_1 - n_2) \quad (104)$$

dove J è una costante di proporzionalità ed n_1 e n_2 sono il numero di coppie di primi vicini aventi momenti magnetici paralleli ed antiparalleli. Se supponiamo che l'inversione della direzione del momento magnetico di un atomo non incida su tutti gli altri contributi all'energia totale del solido, potremo considerare la funzione di ripartizione del solido come il prodotto di un termine non magnetico Q_{nm} per un termine magnetico Q_m e, in analogia con la (74), nel seguito potremo limitarci a considerare Q_m . Va inoltre notato che facendo l'ipotesi che una coppia di momenti magnetici paralleli abbia una energia configurazionale più bassa di una coppia antiparallela, dalla (104) si deduce che $J > 0$. Per descrivere lo stato di ordine magnetico del ferromagnete introduciamo una grandezza η chiamata magnetizzazione relativa e definita da:

$$\eta = \frac{(N_1 - N_2)}{(N_1 + N_2)} \quad (105)$$

dove N_1 ed N_2 sono i numeri di atomi aventi momento magnetico parallelo ed antiparallelo ad una certa direzione che chiameremo momenti magnetici positivi e negativi. Ponendo $N = N_1 + N_2$ sarà:

$$N_1 = \frac{N(1+\eta)}{2} \quad (106a)$$

$$N_2 = \frac{N(1-\eta)}{2} \quad (106b)$$

e

$$Q_m = \sum_{\eta} Q(\eta)$$

dove

$$Q(\eta) = \sum_i \exp\left[-\frac{E_i(\eta)}{kT}\right] \quad (107)$$

dove $E_i(\eta)$ è l'energia dell' i -esima configurazione avente una magnetizzazione relativa η e la somma (107) va fatta su tutte le configurazioni aventi un certo valore di η . L'approssimazione di ordine zero del problema corrisponde a rimpiazzare il valore $E_i(\eta)$ di ciascuna configurazione con $\bar{E}(\eta)$ cioè il valor medio di $E_i(\eta)$ su tutti gli stati che hanno la stessa η . Dalla (104) si ottiene:

$$\bar{E}(\eta) = -J[\bar{n}_1(\eta) - \bar{n}_2(\eta)] \quad (108)$$

Per calcolare \bar{n}_1 e \bar{n}_2 basta ricordare che nel solido esistono

$\frac{N(1\pm\eta)}{2}$ atomi con i momenti magnetici positivi e negativi e che

ciascuno di questi ha in media $\frac{z(1 \pm \eta)}{2}$ primi vicini positivi o negativi. Sarà allora:

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{2} \left[\frac{N(1+\eta)}{2} \frac{z(1+\eta)}{2} + \frac{N(1-\eta)}{2} \frac{z(1-\eta)}{2} \right]$$

$$\bar{n}_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{N(1+\eta)}{2} \frac{z(1-\eta)}{2} + \frac{N(1-\eta)}{2} \frac{z(1+\eta)}{2} \right]$$

cioè

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{4} Nz(1+\eta^2)$$

$$\bar{n}_2 = \frac{1}{4} Nz(1-\eta^2)$$

cosicchè

$$\bar{E}(\eta) = -\frac{N}{2} Jz\eta^2 \quad (109)$$

il numero delle configurazioni $g(\eta)$ corrispondentemente all'energia media data dalla (109) sarà:

$$g(\eta) = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{\left[\frac{N(1+\eta)}{2} \right]! \left[\frac{N(1-\eta)}{2} \right]!} \quad (110)$$

Se la (109) e la (110) sono sostituite nella (107) avremo che:

$$\ln Q(\eta) = \ln N! - \ln \left[\frac{N(1+\eta)}{2} \right]! - \ln \left[\frac{N(1-\eta)}{2} \right]! + \frac{N}{2} \frac{Jz\eta^2}{kT} \quad (111)$$

Differenziando la (111) e imponendo che la derivata di $\ln Q(\eta)$ rispetto ad η si annulli si ottiene:

$$-\frac{N}{2} \ln \left[\frac{N(1+\eta)}{2} \right] + \frac{N}{2} \ln \left[\frac{N(1-\eta)}{2} \right] = -\frac{NJz\eta}{kT}$$

cioè

$$\ln(1+\eta) - \ln(1-\eta) = 2 \frac{Jz\eta}{kT} \quad (112)$$

Dalla (112) si deduce, ripetendo il ragionamento fatto per la (101) che per $T < T_c$ esiste uno stato di equilibrio con $\eta \neq 0$. Il valore della temperatura critica è $T_c = Jz/k$ ed il fatto che manchi un fattore 2 rispetto al valore di T_c dato dalla (102) dipende solo dalle definizioni di ω e J . Se il valore di J viene preso uguale a $\frac{|\omega|}{2}$ l'andamento di η in funzione di T/T_c è quello mostrato in fig. 2 così come l'andamento di G in funzione di η per vari valori di T/T_c è quello mostrato in fig. 3. Concludiamo sottolineando che la descrizione dell'ordine magnetico mediante una trattazione puramente classica del momento magnetico non è giustificabile in linea di principio e questo aggiunge un'ulteriore difficoltà a quelle già precedentemente discusse e che sono proprie del modello di Ising. In particolare l'ipotesi che esistono solo due stati possibili per i momenti magnetici atomici è vera solo in particolari condizioni. Rimane comunque il fatto che sia pure a livello qualitativo il fenomeno dell'ordine magnetico può essere descritto con il modello di Ising in maniera molto semplice.

11 DIAGRAMMI DI FASE

Riprendiamo il modello di soluzione regolare che forma la base qualitativa della nostra discussione dei sistemi reali ed esaminiamo l'andamento di G in funzione della composizione del sistema. Poiché per ipotesi stiamo parlando di soluzioni solide la struttura microscopica del sistema sarà la medesima a tutte le composizioni. Questa circostanza si verifica per un numero molto piccolo di coppie di elementi, in genere con caratteristiche metalliche, e richiede che siano soddisfatte almeno due condizioni:

- 1) che la struttura elettronica degli atomi dei due elementi sia simile almeno per ciò che riguarda gli elettroni esterni;
- 2) che i raggi atomici dei due elementi (definiti per ciascuna specie come metà della distanza minima di due atomi allo stato puro in fase cristallina) differiscano di poche unità percento. Questo significa che le interazioni tra A e B, dovute essenzialmente nel caso di solidi metallici alla densità elettronica di contatto, saranno dello stesso ordine di grandezza di quelle tra A e A e di quelle tra B e B, vale a dire che il valore di $|\omega|$ sarà piccolo rispetto ad E_{AA} e E_{BB} . Pertanto anche nel caso $\omega < 0$ la temperatura critica sarà piuttosto bassa ed esisterà un ampio intervallo di temperatura in cui la fase solida stabile sarà quella disordinata cosicché nel seguito potremo sempre supporre $r = 0$. L'andamento di G in funzione della concentrazione è riportato in fig. 4.

È importante notare che G decresce molto rapidamente nelle vicinanze di $c_A = 0$ e di $c_A = 1$ qualunque sia il segno di ω .

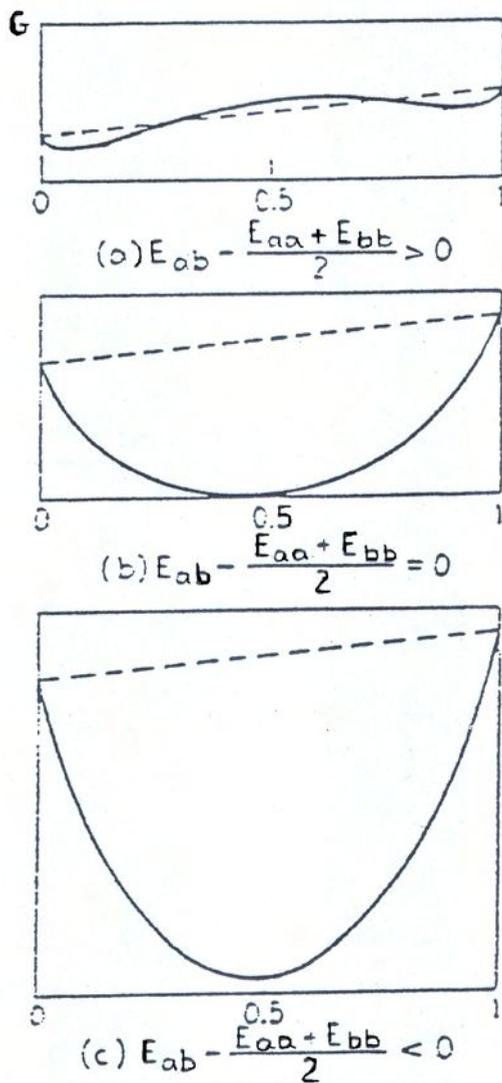


Fig. 4 – Energia libera di Gibbs di un sistema binario in funzione della concentrazione

Questo fatto si comprende facilmente se si considera l'entropia di miscelamento per mole di soluzione che è data dalla (78):

$$s^M = -R[c_A \ln c_A + (1 - c_A) \ln(1 - c_A)]$$

Differenziando rispetto a c_A si ottiene:

$$\left(\frac{\partial s^M}{\partial c_A} \right)_{P,T} = -R \ln \left(\frac{c_A}{1 - c_A} \right) \quad (113)$$

Poiché la (113) tende a $+\infty$ se $c_A \rightarrow 0$ questo significa che l'entropia del sistema aumenta rapidamente se una piccola quantità di A si scioglie in S (e viceversa) cosicché qualsiasi sia il valore di ω , non esistono sostanze completamente insolubili l'una nell'altra. Nel caso $\omega > 0$, l'energia libera risale al diminuire di c_A come mostrato nel caso (a) di fig. 4.

Se invece $\omega \leq 0$ l'energia libera ha un minimo per $c_A = 0.5$ in quanto sia l'energia interna che l'entropia tendono a far diminuire l'energia libera della soluzione rispetto ai componenti puri. Nel caso (a), per c_A sufficientemente grande e per un opportuna scelta di $|\omega|$, l'energia libera della soluzione è più grande di quella di una miscela puramente meccanica dei componenti puri indicata nella fig. 4 da una linea tratteggiata, cosicché per un certo intervallo di composizioni la soluzione solida non rappresenta lo stato stabile.

Va infine notato che poiché il contributo entropico a G è proporzionale alla temperatura, all'aumentare di quest'ultima il valore di G a concentrazioni intermedie risale sempre di meno rispetto a quello a basse concentrazioni di soluto, cosicché se $|\omega|$

non è molto grande (e come abbiamo visto questo è ciò che in genere accade) esisterà una temperatura al di sopra della quale la soluzione solida è di nuovo la fase più stabile (fino alla fusione).

Per determinare quali sono le fasi più stabili nel caso (a) di fig. 4 si utilizza la procedura illustrata nella fig. 5. Consideriamo una miscela avente una concentrazione di A pari ad x . La soluzione solida omogenea avrebbe energia libera pari a C ed è chiaramente instabile rispetto a tutti i punti sul segmento CD ed in particolare rispetto a D che è il minimo valore di G compatibile con la concentrazione di A. Per ottenere un'energia libera del sistema pari a D è necessario che si formino due soluzioni solide una con concentrazione y ed una con concentrazione z in opportune proporzioni. Infatti se consideriamo una mole di soluzione, indicando con f la quantità di soluzione con concentrazione y e con $1-f$ la quantità di soluzione con concentrazione z avremo chiaramente

$$fy + (1-f)z = x$$

Cioè

$$f = \frac{x-z}{y-z} \quad ; \quad 1-f = \frac{y-x}{y-z} \quad (114)$$

L'energia libera del sistema sarà:

$$g = fE + (1-f)F = \frac{x-z}{y-z} E + \frac{y-x}{y-z} (F - E + E)$$

Cioè

$$g = E + \frac{y-x}{y-z} (F - E) = D \quad (115)$$

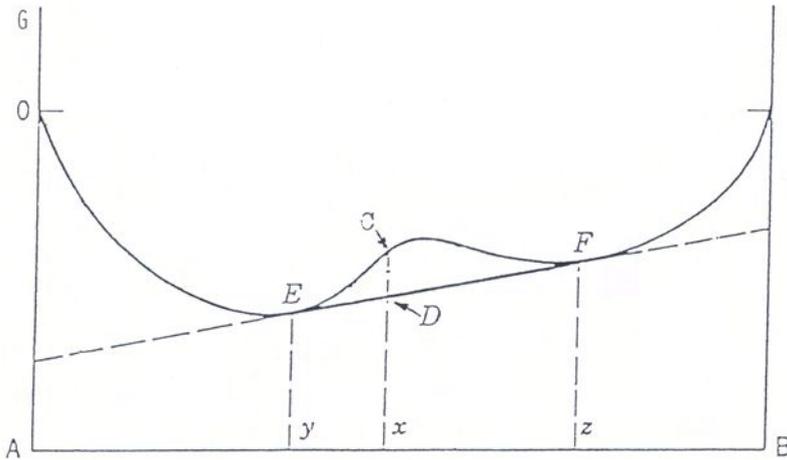


Fig. 5 - Energia libera di Gibbs di un sistema a due componenti in funzione della temperatura nel caso $\omega > 0$

Per determinare i punti E ed F e l'energia libera della soluzione è sufficiente tracciare la retta che è tangente in due punti alla curva di G in funzione di c_A e considerarne l'intersezione con la retta $c_A = x$. Questa procedura che utilizzeremo ampiamente nel seguito è detta metodo della tangente comune e la costruzione geometrica espressa dalla (114) e dalla (115) è detta regola della leva.

Per rappresentare in un diagramma temperatura-composizione i campi di esistenza delle varie fasi occorre tracciare le curve dell'energia libera di ciascuna fase in funzione della composizione per parecchi valori della temperatura compresi tra un valore sufficientemente alto e quindi tale che il sistema sia allo stato liquido a tutte le composizioni, ed un valore abbastanza basso da trovarsi al di sotto di qualsiasi trasformazione di fase.

È facile vedere che nel caso della soluzione solida di due elementi, anche se la soluzione si comporta in modo ideale, la curva di solidificazione (curva di liquidus) e la curva di fusione (curva di solidus) non coincidono in quanto, ad ogni temperatura le concentrazioni nella fase solida e nella fase liquida in equilibrio tra di loro sono diverse.

Nel caso $\omega \leq 0$ le curve dell'energia libera ed il diagramma di fase sono mostrati in fig. 6, mentre nel caso $\omega > 0$ le curve corrispondenti sono riportate in fig. 7.

In questo caso si nota che poiché la curva dell'energia libera del solido presenta un massimo, o comunque tende a risalire per concentrazioni intermedie, la corrispondente curva del liquido la interseca due volte dando origine a due intervalli di composizione in cui coesistono due fasi diverse.

Le due tangenti comuni hanno pendenza diversa ma al diminuire della temperatura tendono a coincidere. Al punto di coincidenza (punto eutettico) la curva dell'energia libera del liquido si porta al di sopra della curva dell'energia libera del solido.

Questo significa che un liquido avente la composizione dell'eutettico non cambia di fase fino ad una certa temperatura (T_d nella fig. 7), al di sotto della quale solidifica tutto insieme dando origine ad una miscela di cristalli che in questo caso hanno la stessa struttura ma due diverse composizioni.

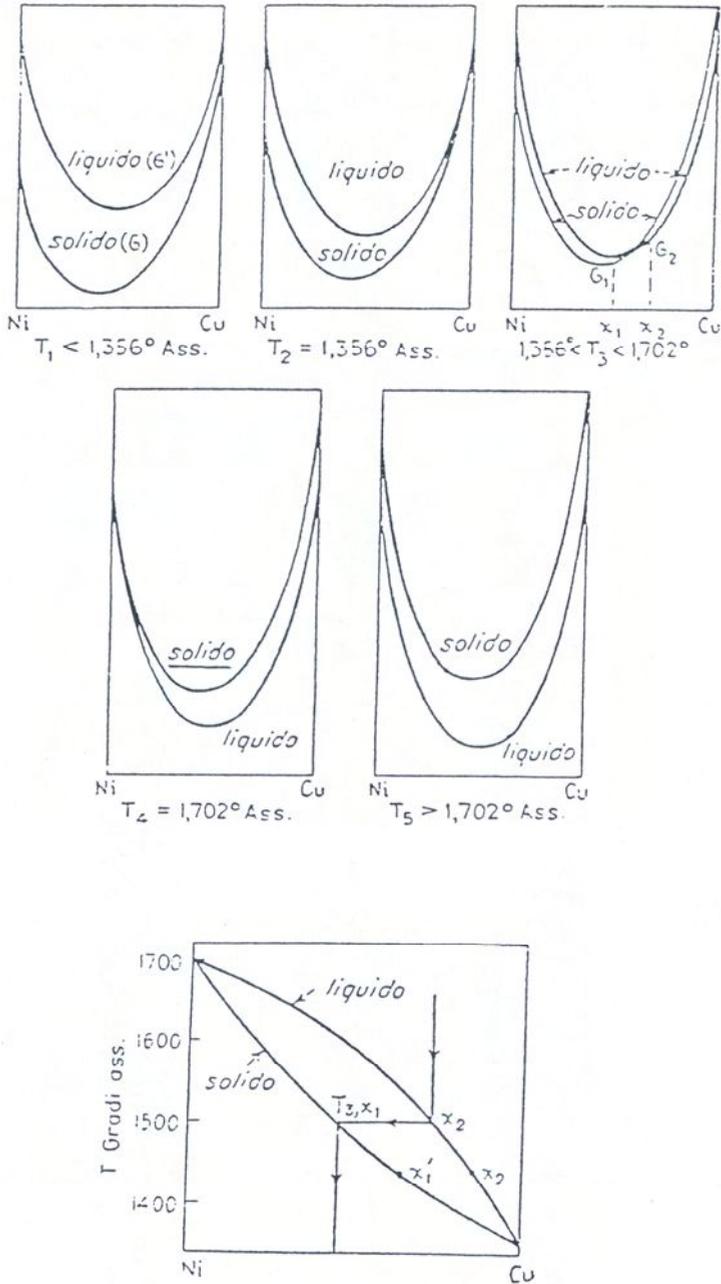


Fig. 6 - Diagramma delle fasi per il sistema Ni-Cu

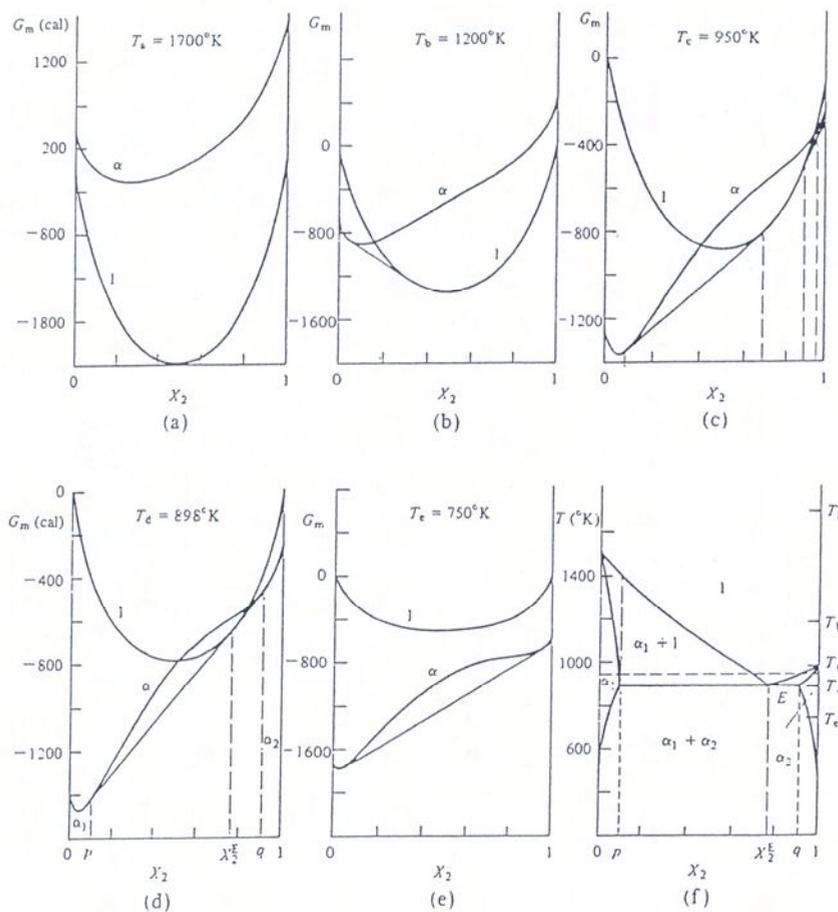


Fig. 7 - Sistema a due componenti aventi allo stato puro la stessa struttura microscopica, con eutettico. Curve di energia libera di Gibbs a varie temperature e diagramma di fase risultante

La formazione di eutettici avviene di frequente quando i due componenti hanno allo stato puro strutture microscopiche diverse che possiamo chiamare α e β .

In questo caso esistono due curve dell'energia libera per il solido, corrispondenti alle due strutture α e β anche queste caratterizzate da una rapida diminuzione per piccole aggiunte dell'altro componente ma che tendono a risalire rapidamente all'aumentare della concentrazione del soluto.

È invece assai improbabile che si abbia mancanza di miscibilità allo stato liquido. Infatti l'aumento dell'energia libera delle due soluzioni solide all'aumentare della concentrazione dell'altro componente è legata, almeno nel caso di metalli, alla differenza di densità elettronica nella zona di contatto tra atomi di specie diversa.

Nel caso della fase liquida è possibile realizzare intorno a ciascun atomo una struttura locale che minimizza le differenze di densità elettrolitica di contatto cosicché il termine entropico, che in fase disordinata è particolarmente elevato, in genere assicura la solubilità in fase liquida a tutte le composizioni.

In questo caso l'andamento dell'energia libera ed il diagramma di fase che ne deriva sono mostrati in fig. 8. Anche in questo caso si ha una posizione relativa delle varie curve di G che stabilizza la fase liquida a composizioni intermedie.

Abbiamo visto che la caratteristica di un sistema che presenta un punto eutettico è l'esistenza di una temperatura alla quale le due tangenti al liquido ed a ciascuna delle due fasi solide hanno la stessa pendenza cioè coincidono.

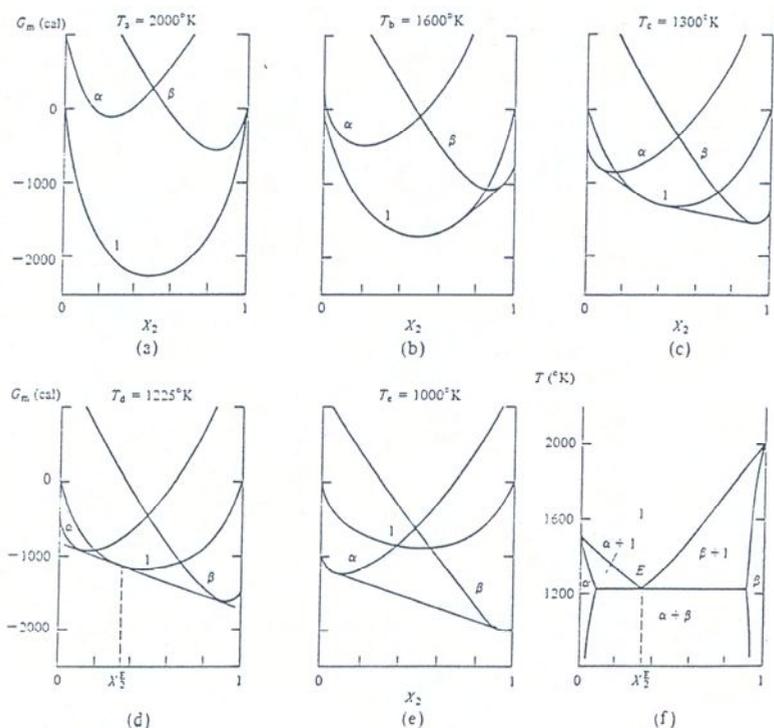


Fig. 8 - Sistema a due componenti aventi allo stato puro diversa struttura microscopica, con eutettico. Curve di energia libera di Gibbs a varie temperature e diagramma di fase risultante

Qualora le temperature di fusione dei due elementi puri siano notevolmente diverse può accadere che il minimo nella curva dell'energia libera del liquido si trovi ad una composizione che non è compresa tra quelle delle due soluzioni solide. In questo caso al diminuire della temperatura invece della sparizione del liquido si ha la comparsa della seconda fase solida (β in fig. 9) cosicché al diminuire della temperatura, oltre all'intervallo di composizione in cui coesistono liquido e fase solida α , compare un intervallo di composizione in cui coesistono liquido e fase solida β .

La seconda tangente comune, quando compare, ha la stessa pendenza dell'altra tangente. Il punto in cui al diminuire della temperatura appare la fase β è chiamato punto peritettico e l'andamento dell'energia libera ed il diagramma di fase relativo a questo caso sono mostrati in fig. 9. Questa figura si riferisce al caso in cui siano presenti due soluzioni solide con strutture differenti ma è chiaro che questa condizione, come già visto per il punto eutettico, non è strettamente necessaria per l'esistenza di un punto peritettico.

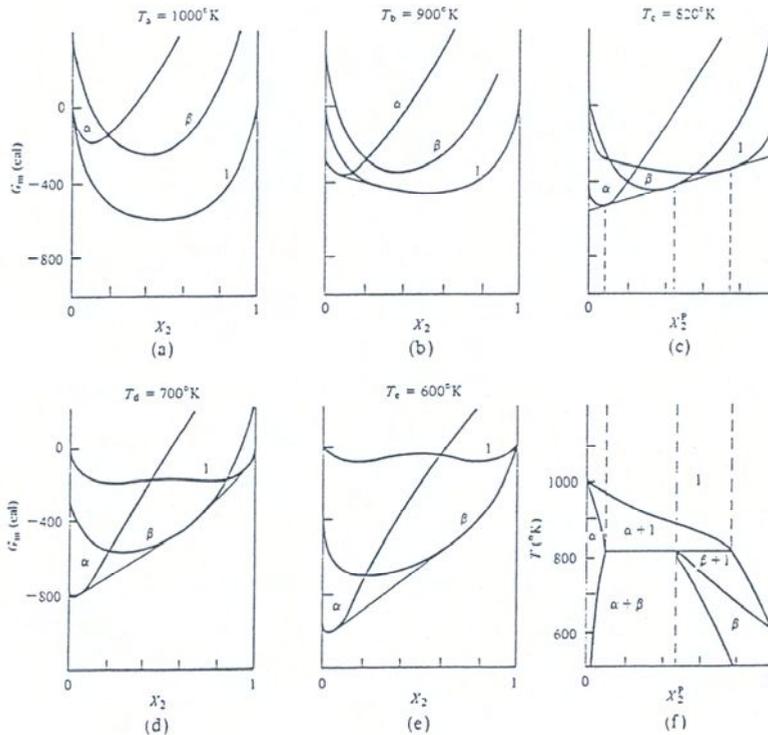


Fig. 9 - Sistema a due componenti aventi allo stato puro diversa struttura microscopica, con peritettico. Curve di energia libera di Gibbs a varie temperature e diagramma di fase risultante

In tutti i casi visti fino ad ora abbiamo supposto che le uniche fasi solide stabili siano quelle in cui uno dei componenti è disciolto fino ad una certa concentrazione nella struttura cristallina dell'altro. Queste soluzioni si chiamano soluzioni solide terminali. In effetti il caso più frequente è che per opportuni valori della composizioni si formino delle fasi solide aventi una struttura diversa da quella di ciascuno dei due componenti puri. Nel caso che almeno uno dei due componenti abbia carattere non metallico le composizioni di queste fasi sono quelle che corrispondono alla formazione di molecole o di composti ionici e l'intervallo di composizione in cui queste fasi sono stabili è estremamente ristretto. Queste fasi solide sono dette composti stechiometrici. È chiaro che questi composti non corrispondono in alcun modo alla descrizione fornita dal modello di Ising il che significa che le interazioni fra gli atomi non sono di natura puramente configurazionale e possono estendersi, nel caso di sostanze ioniche, ben al di là dei primi vicini.

Più interessante dal punto di vista sia teorico che applicativo è il caso in cui ambedue gli elementi abbiano carattere metallico. In questo caso può accadere che in aggiunta ai composti stechiometrici si formino dei composti quasi-stechiometrici cioè stabili in un intervallo di concentrazioni piccolo ma apprezzabile.

Anche per tutte queste fasi intermetalliche la curva dell'energia libera presenta un minimo assai profondo in corrispondenza di una composizione ben definita e l'energia interna di ciascun composto

non è calcolabile con il modello di Ising ma deve essere calcolata a partire dalla struttura a bande. Il diagramma di fase tra due elementi che formano dei composti può essere dedotto combinando opportunamente i casi mostrati in precedenza.

Una situazione semplice è mostrata in fig. 10 e si riferisce ad un sistema che forma due composti intermetallici in aggiunta a due soluzioni solide terminali contenenti una quantità di soluto molto piccola ma misurabile. È facile vedere che il diagramma di fig. 10, a parte la curva del liquido che è una sola a tutte le concentrazioni, non è altro che la combinazione di tre diagrammi di fase del tipo di quelli mostrati in fig. 8 dove le coppie di “elementi” sono: l’elemento A e il primo composto intermetallico che danno origine ad un eutettico; il primo composto e il secondo composto che formano un secondo eutettico; il secondo composto e l’elemento B che formano un terzo eutettico.

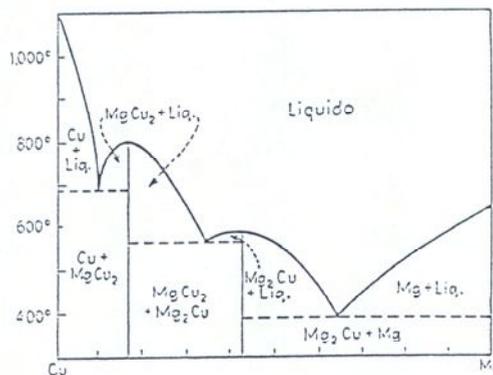


Fig. 10 – Diagramma dell’equilibrio delle fasi per il sistema Cu-Mg, in cui i due metalli sono insolubili tra loro e formano composti intermetallici di composizione definita

Un altro esempio è mostrato in fig. 11 dove, a causa della differenza di punto di fusione, si osserva una sequenza di cinque peritettici più due trasformazioni di fase allo stato solido (a 523 e 831 °K) chiamate eutettoidi perchè hanno la stessa conformazione di un punto eutettico ma, al posto della fase liquida, coinvolgono una terza fase solida.

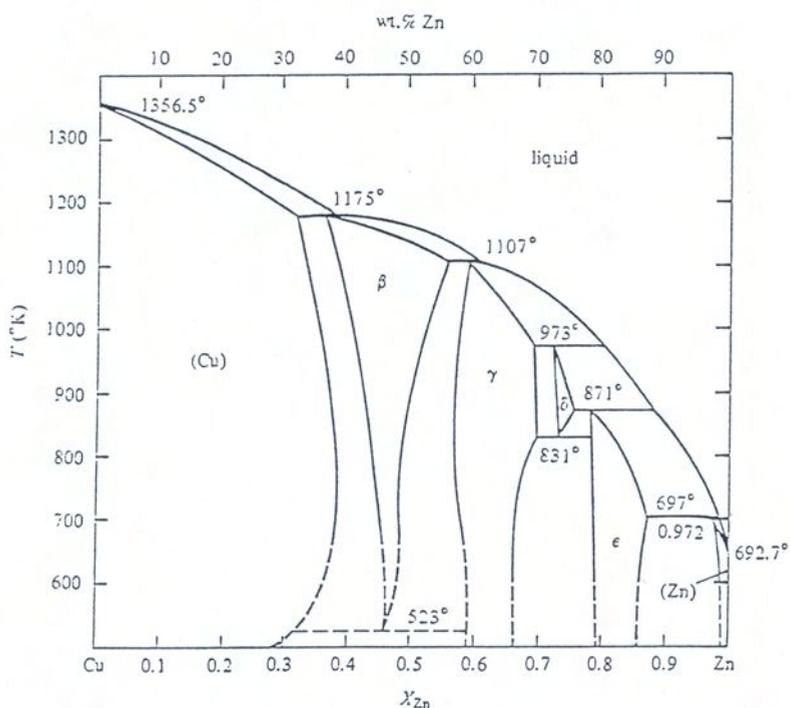


Fig. 11 - Diagramma di fase del sistema Cu-Zn

12 L'EQUAZIONE DI STATO DEI SOLIDI

Per conoscere l'equazione di stato di un solido dobbiamo avere la sua pressione in funzione della temperatura e del volume. Ma in realtà è necessario qualcosa di più: infatti un solido può essere sottoposto a sforzi più complicati che una semplice pressione, e può sopportare qualcosa di più complesso che un semplice cambiamento di volume, come per esempio la suddivisione in più parti. E in generale "l'equazione di stato" è un insieme di relazioni che danno le tensioni ad ogni punto del solido in funzione delle sollecitazioni e della temperatura. Comunque non ci interesseremo di queste sollecitazioni e di queste tensioni, per quanto di grandissima importanza pratica e teorica. Limiteremo piuttosto il nostro studio al caso di pressioni idrostatiche, in cui la pressione e la temperatura sono delle variabili indipendenti. Vediamo ora cosa ci dicono le esperienze di compressione dei solidi ad alte pressioni. Intanto il volume di un solido, contrariamente a quanto avviene per i gas, è finito anche a pressione zero e varia con la temperatura aumentando al crescere di essa. Quando si aumenta la pressione ad una data temperatura il volume diminuisce, come si può vedere dalle esperienze di compressibilità. Combinando insieme queste diverse informazioni, possiamo ottenere un sistema di curve a temperatura costante, come quelle mostrate nella fig. 12, che differiscono dalle isoterme di un gas perfetto in quanto queste ultime (in cui la pressione è inversamente proporzionale al volume) sono delle iperbole.

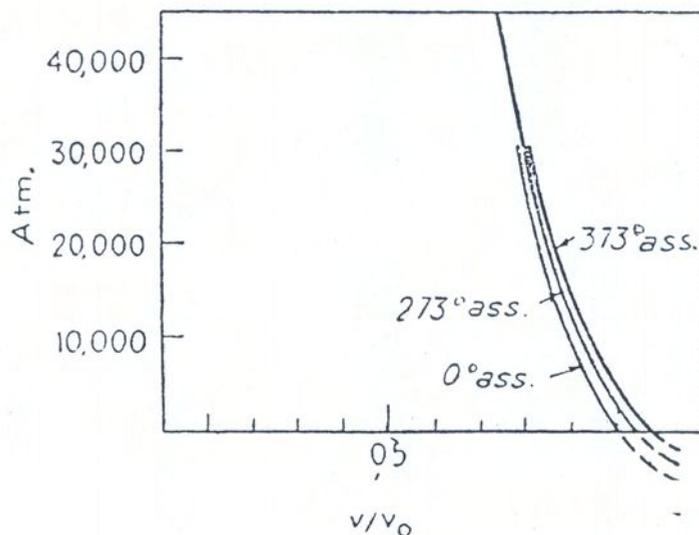


Fig. 12 - Isotherme per un solido (sodio) che danno la pressione in funzione del volume, a temperatura costante

Se non conoscessimo sperimentalmente altro che il coefficiente di dilatazione termica e quello di compressibilità, dovremmo costruire tali curve come rette ugualmente spaziate tra loro in corrispondenza ad eguali intervalli di temperatura. In effetti, però, i dati sperimentali sono più numerosi: infatti la pressione è conosciuta in funzione del volume per un buon intervallo delle pressioni stesse ed il volume è conosciuto in funzione della temperatura per un buon intervallo di valori di quest'ultima. Le curve sperimentali non vanno oltre lo zero delle pressioni, ma possiamo immaginarle estrapolate anche a pressioni negative, come è indicato nella figura dalle linee tratteggiate.

Per i nostri successivi calcoli, in cui faremo uso dell'equazione di stato, abbiamo bisogno di approssimare queste curve con qualche equazione analitica; vediamo pertanto quali grandezze ci conviene prendere come variabili indipendenti. I risultati sperimentali sono in genere espressi dando il volume in funzione di P e di T .

Si studia infatti generalmente come varii il coefficiente di dilatazione termica relativamente alla temperatura e sotto la pressione atmosferica. Nelle misure di compressibilità si analizza come varia il volume in funzione della pressione, a temperature ben determinate. D'altra parte però, per ricavare dei risultati per mezzo della meccanica statistica, è conveniente calcolare l'energia libera di Helmholtz, e quindi la pressione, come funzione del volume e delle temperatura.

Esprimeremo l'equazione di stato in ambedue le forme e cercheremo la relazione che passa tra di loro. Diciamo V_0 il volume del nostro solido alla pressione zero ed allo zero assoluto della temperatura e sviluppiamo V in una serie come la seguente:

$$V = V_0 [1 + a_0(T) - a_1(T)P + a_2(T)P^2 + \dots +] \quad (116)$$

dove $a_0, a_1, a_2 \dots$ sono delle funzioni di T ed i segni sono scelti in modo che esse risultino positive per la grande maggioranza dei materiali. Il significato delle a lo si ricava immediatamente: infatti a pressione nulla (che in pratica è uguale a quella atmosferica poiché il volume di un solido varia pochissimo con la pressione), il volume è $V_0[1+a_0(T)]$ ed il coefficiente di dilatazione termica allo zero delle pressioni è per definizione:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{1+a_0} \frac{da_0}{dT} \cong \frac{da_0}{dT} \quad (117)$$

Se il materiale in esame ha una dilatazione termica costante, in modo che le variazioni di volume siano proporzionali alla temperatura, avremo dunque approssimativamente $\frac{da_0}{dT} = \alpha$, dove α è una costante e, in conseguenza si ha $a_0(T) = \alpha T$. Questo però è un caso speciale, in quanto nei solidi il coefficiente di dilatazione termica diventa piccolo a bassa temperatura e tende a zero allo zero assoluto. Per tale ragione è conveniente lasciare $a_0(T)$ come una funzione indeterminata della temperatura, tenendo soltanto presente che essa si riduce a zero allo zero assoluto (a causa della definizione di V_0) e che è molto piccola rispetto all'unità, essendo la dilatazione di un solido soltanto una esigua frazione del suo volume totale.

Il significato di a_1 è semplice: esso eguaglia quasi esattamente il coefficiente di compressibilità alla pressione zero; infatti la compressibilità χ è definita come $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. Dalla (116)

ricordando che il volume per $P = 0$ è dato da $V_0[1 + a_0(T)]$ si ottiene

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{a_1}{1+a_0} \cong a_1 \quad (118)$$

D'ordinario la compressibilità aumenta con la temperatura, così che $a_1(T)$ deve crescere con essa fino ad avere una netta prevalenza sul denominatore $1+a_0$ della (118). Comunque questa variazione non è molto grande, poiché la compressibilità non varia di più del 10% nel passare dallo zero assoluto fino ad alte temperature.

La grandezza a_2 misura essenzialmente la variazione della compressibilità con la pressione; essa è poco conosciuta per quanto riguarda le sue variazioni con la temperatura, sebbene, presumibilmente, cresca con essa presso a poco nella stessa maniera di a_1 .

La maggior parte delle misure sui solidi ad alte pressioni, specialmente sulle variazioni di volume, sono state fatte da Bridgmann che ha raggiunto alcune decine di migliaia di atmosfere per moltissimi materiali. A queste pressioni il più compressibile dei solidi, il cesio, riduce il suo volume alla metà di quello a pressione ambiente e gli altri metalli alcalini, come il litio, il sodio, il potassio e il rubidio, subiscono una riduzione dal 20 al 50%.

Per rappresentare questi grandi cambiamenti di volume con una certa accuratezza occorre un considerevole numero di termini nella serie (116).

Tuttavia, quelli descritti, costituiscono dei casi limiti poiché la maggior parte dei solidi sono meno compressibili ed il loro volume varia solamente di qualche unità per cento sotto pressioni notevolmente grandi, così che per l'equazione di stato basta prendere una funzione quadratica come nella (116).

Di solito i risultati sperimentali sono esposti sotto forma di variazioni del volume in funzione di una serie di potenze della pressione; pertanto con le nostre notazioni si ha:

$$\frac{V_0(1 + a_0) - V}{V_0} = a_1 P - a_2 P^2 \quad (119)$$

in cui le costanti a_1 ed a_2 sono ricavate dalla compressibilità. Se a_0 è conosciuto per mezzo di misure della dilatazione termica si possono ricavare a_1 ed a_2 direttamente dall'esperienza.

L'equazione di stato (116) è scritta in modo da considerare la pressione e la temperatura come variabili indipendenti; vogliamo ora esprimerla in funzione del volume e della temperatura.

Scriviamo allora:

$$P = P_0(T) + P_1(T) \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right) + P_2(T) \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^2 + \dots + \quad (120)$$

dove $P_0(T)$, $P_1(T)$, $P_2(T)$... sono funzioni di T e vengono scelte in modo da essere positive. Il significato di P_0 è semplice in quanto misura la pressione che bisogna applicare al solido per ridurre il suo volume a V_0 , il volume cioè che il solido avrebbe allo zero assoluto e sotto pressione nulla. Ovviamente P_0 tende a zero al tendere di T allo zero assoluto. A temperatura ordinaria, sebbene questo termine rappresenti una pressione molto grande, tuttavia è piccolo in confronto di P_1 e P_2 e, potendosi considerare nei nostri calcoli come una grandezza del primo ordine, il suo quadrato sarà trascurabile.

Vedremo tra poco che P_1 è uguale approssimativamente all'inverso del coefficiente di compressibilità, cioè a quella pressione che sarebbe necessaria per ridurre a zero il volume del nostro solido, se tale volume decrescesse linearmente all'aumentare della pressione (il che ovviamente non è vero). Questa pressione è naturalmente molto più grande di quella necessaria a ridurre il volume a V_0 .

Vedremo ora di ricavare le relazioni che intercorrono tra le grandezze a della (116) e le quantità P_0, P_1, P_2 della equazione (120) facendo l'ipotesi che si possano trascurare le potenze di a_0 e P_0 superiori alla prima. Per questo scriviamo la (116) nella forma

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = -a_0(T) + a_1(T)P - a_2(T)P^2 \quad (121)$$

Sostituiamo ora questo valore nella (120) ed uguagliamo i coefficienti delle varie potenze di P ; si ottiene così:

$$P = P_0 + P_1(-a_0 + a_1P - a_2P^2) + P_2(-2a_0a_1P + 2a_0a_2P^2 + a_1^2P^2) \quad (122)$$

dove si è trascurato a_0^2 . Uguagliando i coefficienti si hanno le equazioni:

$$\begin{aligned} P_0 &= P_1 a_0 \\ 1 &= P_1 a_1 - 2P_2 a_0 a_1 \\ P_1 a_2 &= 2P_2 a_0 a_2 + P_2 a_1^2 \end{aligned} \quad (123)$$

Risolvendo rispetto alle P abbiamo:

$$P_0 = \frac{a_0}{a_1} \left(1 + \frac{2a_0 a_2}{a_1^2} \right) \cong \frac{a_0}{a_1}$$

$$P_1 = \frac{1}{a_1} \left(1 + \frac{2a_0 a_2}{a_1^2} \right) \cong \frac{1}{a_1}$$
$$P_2 = \frac{a_2}{a_1^3} \tag{124}$$

Poiché possiamo ricavare le a dall'esperienza, le (124) ci permettono di calcolare le P . Osserviamo nelle (124) che, in conformità di quanto avevamo detto, P_1 è uguale al reciproco della compressibilità, a parte il piccolo termine proporzionale ad a_0 .

13 IL CALORE SPECIFICO DEI SOLIDI

Oltre all'equazione di stato, dai dati sperimentali possiamo ottenere anche il calore specifico il quale, d'ordinario, è dato a pressione costante (quella atmosferica), cioè praticamente come se fosse a pressione nulla.

Chiameremo il calore specifico a pressione nulla c_p^0 , per distinguerlo dal valore generico c_p che dipende dalla pressione. Consideriamo le seguenti relazioni:

$$H = H(S, P) \quad ; \quad S = S(T, P)$$

derivando rispetto alla pressione, a temperatura costante, avremo:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

ma, dall'ultima delle relazioni (18):

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

Cosicché:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (125)$$

D'altra parte:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\partial T}\right)_P$$

Cosicché, sostituendo in questa relazione la (125) si ottiene:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (126)$$

Se sostituiamo nella (126) il valore di V dato dalla (116) e integriamo rispetto alla pressione da $P = 0$ a P , si ottiene indicando esplicitamente che c_p e c_p^0 dipendono dalla temperatura:

$$c_p(T) = c_p^0(T) - V_0 T \left(\frac{d^2 a_0}{dT^2} P - \frac{1}{2} \frac{d^2 a_1}{dT^2} P^2 + \frac{1}{3} \frac{d^2 a_2}{dT^2} P^3 \right) \quad (127)$$

Nel caso in cui a_0 , a_1 , a_2 siano funzioni quasi lineari della temperatura, le derivate seconde vanno a zero e c_p diventa indipendente dalla pressione. Poiché $\frac{da_0}{dT}$ è essenzialmente il coefficiente di dilatabilità termica, vediamo che nella (127) il termine lineare nella pressione dipende dalle variazioni con la temperatura di questa grandezza. Si è detto che la dilatabilità termica è uguale a zero allo zero assoluto e cresce con la temperatura tendendo asintoticamente ad un ben determinato valore. C'è quindi da aspettarsi che $\frac{d^2 a_0}{dT^2}$ sia positiva, tendendo a zero ad alta temperatura, e si vede dalla (127) che il calore specifico decresce al crescere della pressione, particolarmente alle basse pressioni.

Per le deduzioni teoriche che ci interessano è più comodo usare il calore specifico a volume costante c_v .

Anche per c_v vale una relazione analoga alla (126) e che può essere dimostrata a partire dall'energia interna e dall'entropia pensata come funzione di T e V:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (128)$$

Tenendo presente la (120) per la pressione e integrando tra V_0 e V, dove V_0 è il volume del solido a pressione e temperatura nulle, si ottiene:

$$c_v(T, P) = c_v^0(T, P_0) - V_0 T \left[\frac{d^2 P_0}{dT^2} \left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right) + \frac{1}{2} \frac{d^2 P_1}{dT^2} \left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^2 + \frac{1}{3} \frac{d^2 P_2}{dT^2} \left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^3 \right] \quad (129)$$

dove c_v è riferito alla temperatura T ed al volume V mentre c_v^0 è riferito alla stessa temperatura ed al volume V_0 . Naturalmente le pressioni corrispondenti a T e V da una parte e T e V_0 dall'altra saranno diverse e determinate dalla relazione (120) cioè dall'equazione di stato.

Abbiamo visto dalla (124) che P_0 è proporzionale ad a_0 , così che la sua derivata seconda sarà anch'essa positiva; possiamo concludere che c_v decresce, al crescere del volume o al decrescere della pressione, allo stesso modo di c_p . Poiché non è possibile trovare c_v o c_v^0 con misure dirette, è importante poter ricavare queste grandezze per mezzo di c_p . Considerando l'entropia funzione del volume e della temperatura ed utilizzando la seconda delle relazioni (18) si ha:

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

$$TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV$$

Analogamente considerando l'entropia funzione di pressione e temperatura ed utilizzando la terza delle relazioni (18) si ha:

$$S = S(T, P)$$

$$TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] = c_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dP$$

Sottraendo la prima di queste due relazioni dalla seconda, si ottiene:

$$(c_p - c_v) dT = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dP + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV$$

da cui

$$dT = \left[T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{(c_p - c_v)} \right] dP + \left[T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v}{(c_p - c_v)} \right] dV$$

da cui considerando la temperatura funzione di pressione e volume si ottiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{(c_p - c_v)}$$

cioè, utilizzando la (22)

$$c_p - c_v = T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v} = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (130)$$

La relazione (130) permette quindi di calcolare la differenza dei due calori specifici ad una data pressione ed ad un dato volume che, tramite l'equazione di stato, determinano univocamente anche la temperatura.

A noi però interessa $c_p^0(T) - c_v^0(T)$ in cui c_p^0 è calcolato a pressione nulla, e c_v^0 al volume V_0 . Per avere questa differenza cominciamo col cercare il valore di c_v a pressione nulla per mezzo della (129). Dalla (116) si vede che in tali condizioni (cioè $P = 0$), $V_0 - V = -V_0 a_0$ cosicché, trascurando nella (129) i termini in a_0^2 e a_0^3 , la (129) ci dà:

$$c_v(T, P = 0) = c_v^0(T, P_0) + V_0 T a_0 \frac{d^2 P_0}{dT^2}$$

Tenendo conto di questo valore e ricordando la relazione tra c_p e c_v calcolata dalla (130) a pressione zero, si ottiene:

$$[c_p(T) - c_v(T)]_{p=0} = c_p^0(T) - c_v^0(T, P_0) - V_0 T a_0 \frac{d^2 P_0}{dT^2} = V_0 T \left(\frac{da_0}{dT}\right) \left(\frac{dP_0}{dT}\right)$$

Pertanto:

$$c_p^0(T) - c_v^0(T, P_0) = V_0 T \frac{a_0}{a_1} \frac{d^2 a_0}{dT^2} + V_0 T \frac{1}{a_1} \left(\frac{da_0}{dT}\right)^2 = \frac{V_0 T}{2a_1} \frac{d^2(a_0^2)}{dT^2} \quad (131)$$

Nel ricavare la (131) è stata utilizzata la prima delle (124) e si sono trascurate le variazioni di a_1 con la temperatura. Nel caso in cui la dilatabilità termica è costante (così che $a_0 = \alpha T$) ed il calore specifico è indipendente dal volume o dalla pressione, la (131) ci fornisce la semplice relazione

$$c_p^0(T) - c_v^0(T, P_0) = \frac{V_0 T \alpha^2}{a_1} \quad (132)$$

dove α è il coefficiente di dilatabilità termica ed a_1 rappresenta con buona approssimazione la compressibilità. Se si sostituiscono nella (132) i valori numerici delle varie grandezze a secondo membro, si trova che la differenza tra i calori specifici è molto più piccola che per i gas e quindi non si commette un grande errore nell'usare uno dei valori in luogo dell'altro. Se ne ha conferma anche notando che la differenza tra i due calori specifici dipende da a_0^2 e ricordando che si è sempre considerato a_0 tanto piccolo da poter trascurare i suoi quadrati.

14 LE FUNZIONI TERMODINAMICHE PER I SOLIDI

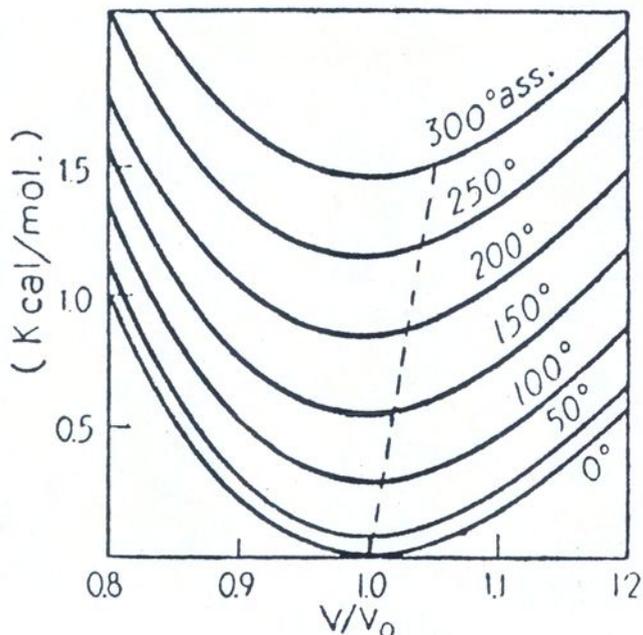
Nel paragrafo precedente abbiamo visto come si esprimono l'equazione di stato ed il calore specifico in funzione della pressione o del volume e della temperatura. Vogliamo ora calcolare le altre funzioni termodinamiche e cioè l'energia interna, l'entropia e le energie libere di Gibbs e di Helmholtz. Per l'energia interna in funzione del volume e della temperatura abbiamo le relazioni

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = c_v \quad ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$$

dove la seconda relazione si ottiene considerando l'entropia funzione di T e V. Chiamiamo E_{00} l'energia del solido a volume V_0 ed alla temperatura dello zero assoluto e calcoliamo l'energia in funzione di T e di V a partire dal volume V_0 allo zero assoluto, sino a raggiungere la temperatura voluta mantenendo il volume uguale a V_0 , e poi facendo variare V a quella temperatura. Ricordando la (120) otteniamo:

$$E = E_{00} + \int_0^T c_v^0 dT - V_0 \left[\left(T \frac{dP_0}{dT} - P_0 \right) \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right) + \frac{1}{2} \left(T \frac{dP_1}{dT} - P_1 \right) \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(T \frac{dP_2}{dT} - P_2 \right) \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^3 \right] \quad (133)$$

L'energia interna del sodio metallico è mostrata come funzione del volume nella fig. 13.



**Fig. 13 - Energia interna di un solido (sodio) in funzione del volume per varie temperature.
La linea tratteggiata unisce i punti alla pressione zero**

A causa della grande compressibilità del sodio bisogna tener conto di un numero di termini superiore a quelli che compaiono nella (133) però è più facile mostrare le proprietà di questo metallo piuttosto che di altri di minore compressibilità. Prendiamo in considerazione il comportamento dell'energia interna in funzione del volume ad una determinata temperatura.

Se la dilatabilità termica è indipendente da T , così che P_0 sia proporzionale alla temperatura e $\frac{dP_0}{dT}$ sia una costante, allora il

coefficiente di $(V_0 - V)$ nella (133) è uguale a zero, ed il termine principale nell'espressione di E diventa quello in $(V_0 - V)^2$. Poiché P_1 , che è l'inverso della compressibilità, è grande in confronto a $T \frac{dP_1}{dT}$, il coefficiente di $(V_0 - V)^2$ è positivo e l'energia interna ha un minimo a V_0 proprio come deve essere allo zero assoluto. Se invece la dilatabilità termica dipende dalla temperatura, il termine in $(V_0 - V)$ avrà un piccolo coefficiente diverso da zero e quindi il minimo si sposterà verso volumi più piccoli. Il fatto che il minimo di E capiti approssimativamente a V_0 conduce ad una conseguenza importante. A temperatura ordinaria il volume del solido considerato a pressione nulla (e che abbiamo visto essere uguale a $V_0(1 + a_0)$) sarà più grande di V_0 ; allora, se comprimiamo il nostro solido, la sua energia decrescerà fino a che il suo volume sarà ridotto approssimativamente a V_0 e poi comincerà di nuovo a crescere. Naturalmente durante la compressione vien fatto costantemente del lavoro sul solido ma, affinché la temperatura rimanga costante, dev'essere ceduta all'esterno una così grande quantità di calore che, con moderate compressioni l'energia totale decresce. L'energia interna quindi aumenta con la temperatura a volume costante, come si può vedere facilmente dalla relazione

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = c_v,$$

così che le curve corrispondenti ad alte temperature giacciono al disopra di quelle corrispondenti a temperature più basse.

Inoltre, dato che il calore specifico è maggiore per volumi grandi, come si ricava dalla (129), la distanza tra le curve è maggiore in corrispondenza ai volumi maggiori, e in conseguenza si ha uno spostamento del minimo verso i volumi più piccoli al crescere della temperatura.

L'entropia di un solido si ricava facilmente in funzione di V e di T per mezzo della relazione $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}$ e, allo zero assoluto, è uguale a zero indipendentemente dal volume o dalla pressione. La ragione di questo deriva dalla definizione dell'entropia data dalla (66a). Allo zero assoluto, tutti i sistemi in uno stato di equilibrio termodinamico si trovano nello stato di energia più bassa che avrà $w = 1$, mentre tutti gli altri si trovano ad avere $w = 0$ e quindi automaticamente $S = 0$. Possiamo allora calcolare l'entropia in funzione del volume e della temperatura nella maniera seguente: in primo luogo, mantenendoci allo zero assoluto, facciamo variare il volume fino al valore richiesto, e questo avverrà senza variazione di entropia, poi, a volume costante, variamo la temperatura fino a raggiungere il valore desiderato, e calcoliamo l'incremento di entropia per mezzo del calore specifico a volume costante. Possiamo usare a questo scopo la (129) che ci dà il calore specifico ad un volume arbitrario, ed allora si ottiene:

$$S = \int_0^T c_v^0 \frac{dT}{T} - V_0 \left[\frac{dP_0}{dT} \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right) + \frac{1}{2} \frac{dP_1}{dT} \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^2 + \frac{1}{3} \frac{dP_2}{dT} \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^3 \right] \quad (134)$$

Nella fig. 14 è riportata l'entropia del sodio, calcolata per mezzo della (134), in funzione del volume e della temperatura. Partendo da zero allo zero assoluto, l'entropia cresce prima lentamente (in quanto il rapporto c_v/T va lentamente a zero col tendere della temperatura allo zero assoluto) e poi con l'aumentare di T la curva tende alla forma logaritmica che possiede ad alta temperatura, dove, essendo costante c_v

$$S = \int c_v \frac{dT}{T} \cong c_v \ln T + \text{cost}$$

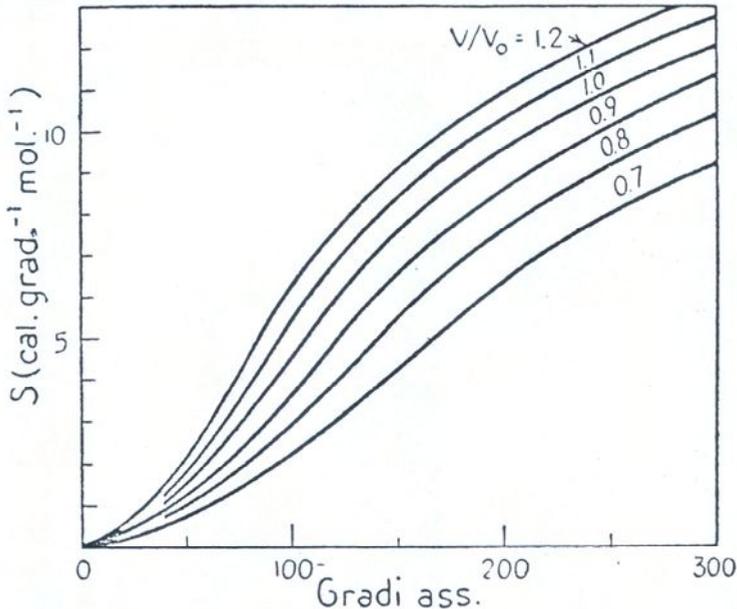


Fig. 14 - Entropia di un solido (sodio) in funzione della temperatura, a volume costante

Dalle curve riportate nella fig 14 si nota che l'entropia, a temperatura costante, cresce al crescere del volume come è mostrato anche dalla (134) in cui il termine principale può essere scritto $\frac{dP_0}{dT}(V_0 - V)$ inoltre dalla (124) vediamo che $\frac{dP_0}{dT}$ è approssimativamente uguale alla dilatabilità termica divisa per la compressibilità. La ragione per cui l'entropia aumenta con V è semplice: se infatti il volume cresce o la pressione diminuisce adiabaticamente, il materiale si raffredda, ed allora, per mantenere costante la temperatura, è necessario far fluire verso il corpo del calore che porta ad un aumento di entropia.

Possiamo calcolare l'energia libera di Helmholtz dalla (133) e (134) oppure per mezzo dell'integrazione delle equazioni

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

e questo ultimo metodo è forse più conveniente. Allo zero assoluto ed al volume V_0 l'energia libera di Helmholtz uguaglia l'energia interna ed è data da E_{00} , come nella (133). Facciamo variare T fino al valore desiderato, mantenendo costante il volume a V_0 , e soltanto dopo avere raggiunta la temperatura richiesta facciamo variare V. Allora si ottiene:

$$A = E_{00} - \int_0^T \left[\int_0^{T'} c_v^0 \frac{dT''}{T''} \right] dT' + V_0 \left[P_0 \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right) + \frac{1}{2} P_1 \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^2 + \frac{1}{3} P_2 \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right)^3 \right] \quad (135)$$

Nella fig. 15 è riportato A in funzione del volume per alcuni valori della temperatura. Allo zero assoluto, come abbiamo ricordato prima, l'energia libera di Helmholtz eguaglia l'energia interna.

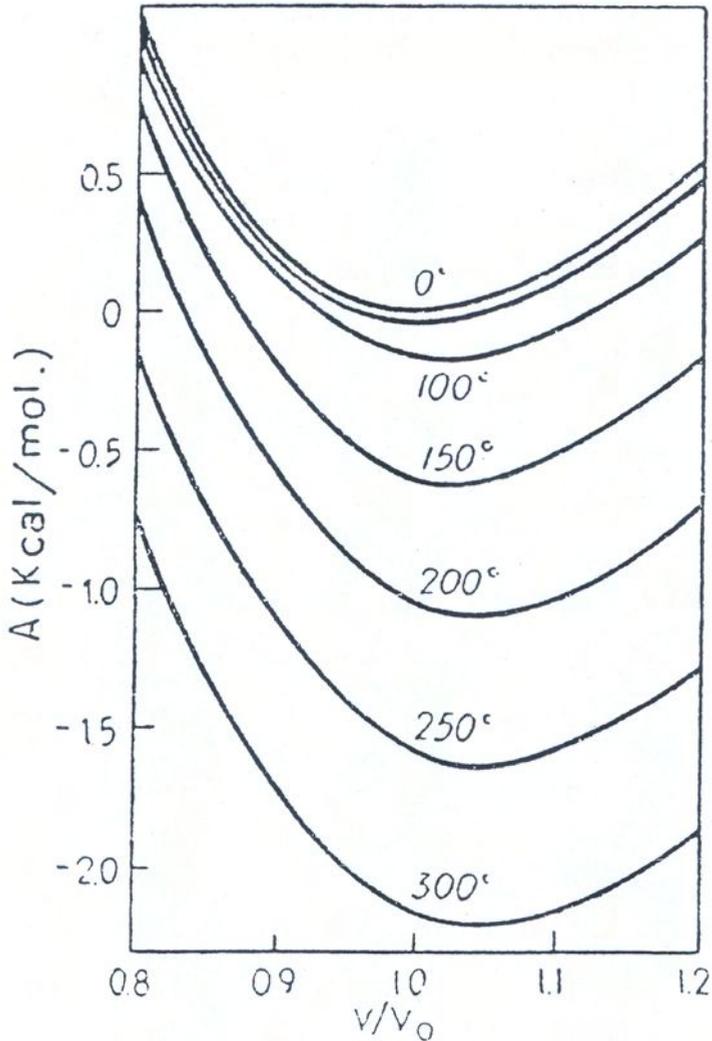


Fig. 15 - Energia libera di Helmholtz di un solido (sodio) in funzione del volume, a temperatura costante

Dalla relazione $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$ si vede che la pressione è uguale alla variazione della energia libera in funzione del volume, cambiata di segno.

Poiché tale variazione, a temperatura costante, misura il lavoro esterno che si ha nel cambiamento di volume, A prende il nome di energia libera. Così il minimo di ciascuna curva corrisponde al valore al quale la pressione è uguale a zero. Dall'andamento delle curve si vede facilmente che il minimo si sposta verso i grandi volumi al crescere della temperatura in accordo con la dilatabilità termica. In particolare possiamo notare che questo spostamento del minimo è molto piccolo a basse temperature, in corrispondenza del fatto che anche la dilatabilità termica è piccola in tale intervallo. Poiché la pendenza della curva è uguale al valore della pressione cambiato di segno, la parte di essa che ha un significato fisico è solamente quella a sinistra del minimo e che corrisponde a valori positivi della pressione.

Consideriamo ora l'energia libera di Gibbs in funzione della pressione e della temperatura. Ci conviene questa volta prendere in considerazione le relazioni

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

Partendo dallo zero assoluto della temperatura e dallo zero della pressione dove il valore di G è E_{00} , dapprima facciamo crescere T

mantenendo la pressione uguale a zero, poi, a temperatura costante, facciamo variare P; si trova allora

$$G = E_{00} - \int_0^T \left[\int_0^{T'} c_p^0 \frac{dT''}{T''} \right] dT' + PV_0(1 + a_0) - \frac{1}{2} P^2 V_0 a_1 + \frac{1}{3} P^3 V_0 a_2 \quad (136)$$

Nella fig. 16 è riportato G in funzione della pressione e per alcuni valori della temperatura. Il termine $PV_0(1 + a_0)$ è di gran lunga il più grande nell'espressione di G e risulta approssimativamente proporzionale a P.

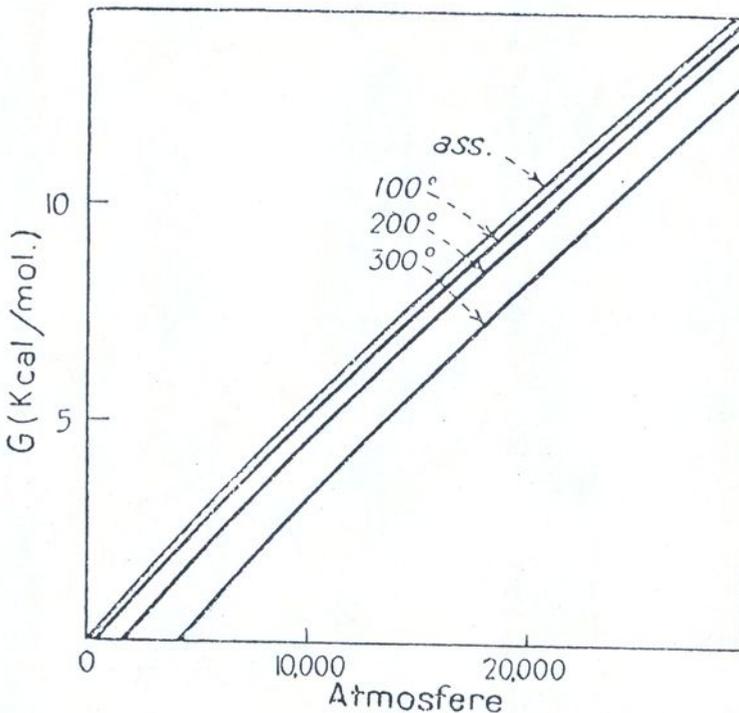


Fig. 16 - Energia libera di Gibbs di un solido (sodio) in funzione della pressione, a temperatura costante

La distanza tra le curve è determinata dall' entropia: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$,

la quale mostra che G decresce al crescere della temperatura a pressione costante e che, in proporzione, la diminuzione è più grande alle basse pressioni (grandi volumi) che a quelle alte.

Questi particolari riguardanti le variazioni dell'energia libera di Gibbs con la temperatura non sono ben visibili nella fig. 16 a causa della scala usata.

Il modo più utile di riportare graficamente G in funzione della temperatura ed a pressione costante è quello mostrato nella fig. 17, in cui la pendenza delle curve è rappresentata da $-S$, ed è uguale a zero allo zero assoluto e negativa a tutte le altre temperature.

L'energia libera di Gibbs decresce più lentamente (con l'aumentare della temperatura) ad alte pressioni, dove l'entropia è bassa, che nelle vicinanze di $P = 0$. A quest'ultima pressione il termine PV è uguale a zero, e quindi l'energia libera di Gibbs è uguale a quella di Helmholtz.

La differenza tra le due funzioni è piccola già per pressioni di qualche atmosfera alle quali si possono scambiare per i solidi le due funzioni senza incorrere in errori apprezzabili.

Questo però non capita affatto per i gas, per i quali il volume V è molto grande ed il termine PV non è trascurabile anche a piccole pressioni.

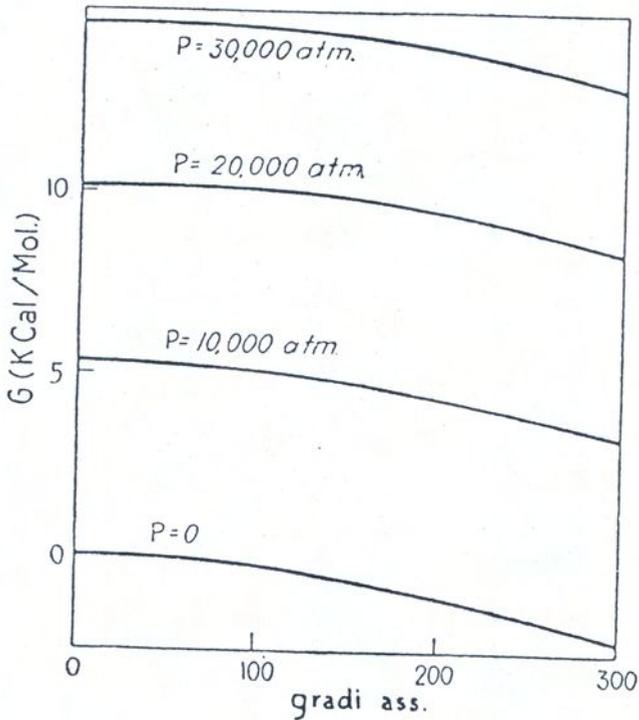


Fig. 17 - Energia libera di Gibbs di un solido (sodio) in funzione della temperatura, a pressione costante

Questo diagramma di G in funzione di T è molto importante nella discussione dell'equilibrio tra due fasi della stessa sostanza, in quanto si richiede la condizione che le due fasi debbano avere la stessa energia libera di Gibbs, o meglio lo stesso potenziale chimico, se si trovano in identiche condizioni di temperatura e di pressione. Così se disegniamo la funzione G per ciascuna fase in funzione della temperatura ed alla pressione a cui si fa l'esperienza, il punto di intersezione dei vari rami della funzione G ci darà la temperatura di equilibrio.

Edito dall'ENEA
Unità Comunicazione
Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma
www.enea.it

Edizione del volume di Giuliano Ghisu
Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati

Finito di stampare nel mese di luglio 2006