

APPUNTI DI
TERMODINAMICA
II PARTE

Appunti di termodinamica

Il Parte

Giorgio Mazzone

Con la collaborazione di

Daniele Mirabile Gattia

2008 ENEA
Ente per le Nuove tecnologie
l'Energia e l'Ambiente

Lungotevere Thaon di Revel, 76
00196 Roma

ISBN 88-8286-175-9



APPUNTI DI
TERMODINAMICA
II PARTE

GIORGIO MAZZONE

Con la collaborazione di
DANIELE MIRABILE GATTIA

INDICE

PREMESSA	7
B GLI EQUILIBRI CHIMICI	9
Fugacità e attività	
Gli stati di equilibrio nei sistemi chiusi	
Le entalpie di reazione	
La costante di equilibrio	
L'equazione di van't Hoff e il principio di Le Chatelier	
C TERMODINAMICA DELLE SUPERFICI	37
La tensione superficiale	
Le condizioni di equilibrio delle superfici	
Le interfacce piane	
La superficie di Gibbs	
Le interfacce curve	
La curvatura dell'interfaccia e il potenziale chimico	
L'equazione di assorbimento di Gibbs	
Le grandezze superficiali di eccesso	
Addendum	
D TERMODINAMICA DELLE DEFORMAZIONI ELASTICHE	97
Richiami di teoria dell'elasticità lineare	
Il tensore delle deformazioni	
Il tensore degli sforzi	
Sforzo e deformazione in coordinate curvilinee	
Le coordinate cilindriche	
Le coordinate polari sferiche	
Le costanti elastiche	
L'equazione fondamentale della termodinamica per i solidi elastici	
Le vibrazioni reticolari	
La teoria di Debye del calore specifico	

E	TERMODINAMICA DEI CAMPI ELETTRICI E MAGNETICI STATICI	151
	Lavoro elettrico e lavoro magnetico	
	L'equazione fondamentale della termodinamica in presenza di campi elettromagnetici	
	Le relazioni di Maxwell	
	La smagnetizzazione adiabatica	
F	TERMODINAMICA DELLA RADIAZIONE TERMICA	167
	I fasci di radiazione	
	Potere emissivo e potere radiante	
	Diffusione, assorbimento e riflessione della radiazione	
	La cavità isoterma e la funzione universale di Kirchhoff	
	Potere emissivo e potere radiante di una cavità isoterma	
	Il teorema di Kirchhoff	
	La pressione di radiazione	
	Le trasformazioni della radiazione	
	L'effetto Doppler sulla radiazione	
	La legge di Wien	
	La legge di Rayleigh-Jeans e l'ipotesi di Planck	
	BIBLIOGRAFIA	211

PREMESSA

Gli appunti qui presentati fanno seguito a quelli contenuti in un precedente volumetto: “Appunti di termodinamica dei solidi”, ENEA, Roma 2006, di cui si adottano il formalismo e la terminologia e che si suppone siano conosciuti dal lettore.

Gli argomenti trattati sono stati divisi in cinque capitoli e le formule di ciascun capitolo sono precedute da una lettera maiuscola. La lettera A è stata aggiunta alle formule del lavoro precedente cui si fa riferimento come I parte.

Gli appunti sia della I che della II parte non hanno alcuna pretesa di completezza e tanto meno di originalità e sono stati concepiti come un'introduzione allo studio della termodinamica da effettuarsi sui manuali scritti dagli specialisti della materia, alcuni dei quali sono elencati in una breve bibliografia alla fine di questo libretto. Il carattere di introduzione all'argomento è accentuato dal fatto che tutti i capitoli sono “self-contained” nel senso che non si assume alcuna conoscenza preliminare della materia, tranne le nozioni acquisite in un corso di Fisica Generale ed eventualmente di Chimica Fisica. Di conseguenza, con l'eccezione di pochissime formule usate come punti di partenza e relative ad argomenti diversi dalla termodinamica, di tutte le formule che compaiono negli appunti viene fornita la dimostrazione. A questo proposito è stato fatto uno sforzo per presentare delle dimostrazioni ragionevolmente dettagliate e formalmente corrette evitando allo stesso tempo un rigore eccessivo da una parte e l'uso approssimativo della matematica dall'altra.

Il livello di questi appunti è più o meno quello di un corso per “graduate students” che da noi corrisponde all'incirca a studenti iscritti ad un corso di laurea specialistica in Chimica, Fisica o Ingegneria.

Per quanto possibile, considerato anche il livello non del tutto elementare degli appunti, si è cercato di evitare errori grossolani, tuttavia poiché simili deprecabili evenienze si rinvencono in testi di buon livello e quindi apparentemente insospettabili, non ci stupiremmo se il lettore attento dovesse trovare anche in questi appunti una dose, speriamo modesta, di errori possibilmente veniali.

The present notes on thermodynamics follow as Part II of another booklet published as “Appunti di termodinamica dei solidi, ENEA, Roma 2006”, referred to as Part I. The reader of Part II is assumed to be familiar with Part I, whose formalism and symbols have been retained here. The present notes are divided into five chapters, the formulas of each chapter being preceded by a capital letter ranging from B to F, with capital A reserved for the formulas of Part I when they are quoted. Different from Part I, Part II is not focussed predominantly on solid state thermodynamics, even if some chapters deal with condensed matter studies. Neither book claims to be complete or original to any extent: rather, both books have been written at an intermediate level typical of graduate students and are intended as an introduction to the study of advanced thermodynamics using available textbooks written by specialists in the field. A few of these books are listed at the end of these notes.

The didactic character of both books is reflected in the fact that both books are self-contained and require only the knowledge of college level Classical Physics and, if possible Physical Chemistry. All formulas are demonstrated from scratch thus sparing the reader the canonical beginning of many proofs: “it can easily be shown that ...”. The only exception concerns formulas originating from other branches of Physical Science, used as starting points for thermodynamical development. Also, we have endeavored to give reasonably accurate demonstrations of the formulas presented in this book trying to steer a sensible middle course between excessive rigor and sloppy reasoning.

A final remark concerns errors which, although inevitable have been carefully hunted down, trying to keep them to a minimum particularly for what concerns fundamental concepts. In any case since errors are found in practically every book, we do not expect these notes to be immune of that fault. Our hope, therefore, is that the faults in this book will be neither too many nor too bad.

GLI EQUILIBRI CHIMICI

FUGACITÀ E ATTIVITÀ

In un sistema a molti componenti, oltre alla possibilità di aggiungere o togliere molecole dall'esterno, occorre considerare la possibilità che all'interno del sistema avvengano delle reazioni chimiche con conseguente variazione delle quantità di ciascuna specie molecolare. Per studiare questo fenomeno risultano particolarmente utili i concetti di fugacità e di attività introdotti nella I parte di questi appunti in maniera totalmente empirica. Questi concetti hanno trovato larga accoglienza tra i chimici e i metallurgisti, ma sono poco usati dai fisici che preferiscono sviluppare per quanto possibile una teoria fisica dei sistemi a molti componenti. Un approccio alternativo che ci limitiamo ad accennare è quello di introdurre il concetto di attività sulla base di considerazioni di termodinamica statistica. In questo caso l'attività del componente i -esimo in una miscela viene chiamata attività assoluta ed ha la seguente definizione con ovvio significato dei simboli:

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) \quad (\text{B1})$$

In questi appunti noi non seguiremo questa strada, tuttavia nel seguito presenteremo un approccio ai concetti di fugacità ed attività, forse più soddisfacente dal punto di vista formale di quello già visto nella I parte.

In un sistema a molti componenti, il potenziale chimico di ciascuna specie può essere definito in funzione di pressione, temperatura e concentrazione delle varie specie chimiche:

$$\mu_i = \mu_i(P, T, c_1, \dots, c_r)$$

Valgono le relazioni:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, c_i} = -\bar{S}_i \quad ; \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, c_i} = \bar{V}_i \quad (\text{B2})$$

Da un punto di vista puramente termodinamico non è invece possibile esplicitare la dipendenza del potenziale chimico dalle concentrazioni. Per risolvere formalmente questa

difficoltà si introducono per ciascun componente due grandezze adimensionali, fugacità f_i ed attività a_i , così definite:

$$\mu_i = F(T, f_i) \quad ; \quad \mu_i = G(P, T, a_i) \quad (\text{B3})$$

$$f_i = f_i(P, T, c_1, \dots, c_r) \quad ; \quad a_i = a_i(P, T, c_1, \dots, c_r) \quad (\text{B4})$$

dove F e G denotano due diverse dipendenze funzionali. Imponendo inoltre le seguenti relazioni tra potenziale chimico, fugacità ed attività:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial f_i} \right)_T = \frac{RT}{f_i} \quad \Rightarrow \quad d\mu_{i,T} = RT(d \ln f_i)_T \quad (\text{B5})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial a_i} \right)_{P,T} = \frac{RT}{a_i} \quad \Rightarrow \quad d\mu_{i,P,T} = RT(d \ln a_i)_{P,T} \quad (\text{B6})$$

il problema della dipendenza del potenziale chimico dalle concentrazioni si riduce alla determinazione delle relazioni (B4). Per ricavare queste relazioni sono stati messi a punto svariati metodi che fanno riferimento al comportamento di sistemi ideali, in particolare gassosi.

Va inoltre notato che le relazioni (B5) e (B6) definiscono la fugacità e l'attività a meno di una costante moltiplicativa.

Consideriamo un sistema gassoso a molti componenti e tale che ciascuno di essi si comporti come un gas perfetto. In questo caso avremo per definizione:

$$p\bar{V}_i = RT$$

Poiché in un gas perfetto o in una loro miscela non esiste alcuna interazione tra le molecole, il potenziale chimico del componente i non dipende dalla presenza degli altri componenti. Dunque:

$$\mu_i = \mu_i(P, T, c_i)$$

cosicché:

$$f_i = f_i(P, T, c_i) \quad ; \quad \mu_i = F(T, f_i) \quad (\text{B7})$$

Di conseguenza:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,c_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial f_i}\right)_T \left(\frac{\partial f_i}{\partial P}\right)_{T,c_i} = \bar{V}_i$$

da cui:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial f_i}\right)_T = \frac{\bar{V}_i}{\left(\frac{\partial f_i}{\partial P}\right)_{T,c_i}} = \bar{V}_i \left(\frac{\partial P}{\partial f_i}\right)_{T,c_i}$$

Inoltre:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial f_i}\right)_T \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_i}\right)_{P,T} = \bar{V}_i \left(\frac{\partial P}{\partial f_i}\right)_{T,c_i} \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_i}\right)_{P,T}$$

Applicando la relazione di reciprocità tra tre variabili si ottiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial f_i}\right)_{T,c_i} \left(\frac{\partial f_i}{\partial c_i}\right)_{P,T} = - \left[\left(\frac{\partial c_i}{\partial P}\right)_{T,f_i} \right]^{-1} = - \left(\frac{\partial P}{\partial c_i}\right)_{T,f_i}$$

La definizione di pressione parziale valida per qualsiasi miscela di gas è: $P_i = c_i P$

cosicché facendo l'ipotesi, che nel seguito vedremo essere corretta, che in una miscela di gas perfetti la costanza della fugacità implica la costanza della pressione parziale di ciascun componente, si ottiene:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial c_i}\right)_{T,f_i} = - \frac{P_i}{c_i^2} = - \frac{P}{c_i}$$

Pertanto:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}\right)_{P,T} = \frac{P \bar{V}_i}{c_i} = \frac{RT}{c_i} ; \quad (B8)$$

$$d\mu_{i,P,T} = RT d \ln c_i = RT \frac{d(Pc_i)}{Pc_i} = RT d \ln P_i = RT (d \ln a_i)_{P,T}$$

cosicché in un gas perfetto l'attività è proporzionale sia alla concentrazione che alla pressione parziale. D'altra parte a temperatura e concentrazione del componente i costante vale la seconda delle (B2) cioè:

$$d\mu_{i,T,c_i} = \bar{V}_i dP = RT \frac{dP}{P} = RT \frac{d(c_i P)}{c_i P} = RT d \ln P_i \quad (\text{B9})$$

Dal confronto di (B8) e (B9) si deduce che, in un gas perfetto, la quantità $RT d \ln P_i$ è uguale alla variazione del potenziale chimico ottenuta facendo variare sia la pressione del sistema che la concentrazione del componente i purché queste variazioni avvengano a temperatura costante.

Come già accennato, questo risultato ottenuto per via puramente termodinamica può essere ottenuto anche a partire da un modello statistico.

Quanto mostrato fino ad ora equivale a dire che:

$$RT d \ln P_i = d\mu_{i,T} = RT (d \ln f_i)_T \quad (\text{B10})$$

cosicché in questo caso anche la fugacità è proporzionale alla pressione parziale come ipotizzato sopra.

Fissando questa costante di proporzionalità in modo tale che la fugacità sia espressa dallo stesso numero che esprime la pressione parziale misurata in atmosfere, risulta anche fissata la costante di proporzionalità tra fugacità e concentrazione. Come è facile vedere questa costante è pari al valore della pressione totale P misurata in atmosfere.

Scegliendo infine uguale ad uno la costante di proporzionalità tra attività e concentrazione, la fugacità e la attività di una miscela di gas perfetti risultano perfettamente definite.

Poiché in certe condizioni il comportamento dei gas reali si avvicina a quello dei gas perfetti, per questi sistemi la fugacità e la attività sono note. Confrontando opportunamente il potenziale chimico di uno di questi sistemi con quello di un sistema non ideale è possibile conoscere le fugacità e le attività di quest'ultimo.

Notiamo infine che i concetti di fugacità ed attività valgono per un sistema qualsiasi (gassoso o condensato) e che la relazione tra concentrazione ed attività in un sistema ideale condensato è la stessa che vale in un sistema ideale gassoso.

Rimane comunque il fatto che la fugacità è particolarmente indicata a descrivere le variazioni del potenziale chimico dei sistemi gassosi mentre l'attività è particolarmente appropriata per i sistemi condensati.

Chiudiamo queste considerazioni ricavando, a titolo di esempio della loro utilizzazione, alcune relazioni che si applicano ad un sistema bifasico comprendente una sola specie chimica, ma che possono facilmente essere estese ad un sistema con molti componenti.

Discutendo le equazioni (A50b) e (A52) abbiamo detto che lo stato standard di un gas puro è caratterizzato dal fatto di avere una fugacità uguale ad uno, sotto la pressione di 1 atmosfera. Se il gas si trova alla pressione P cui corrisponde una fugacità f_G , indicando con μ_G^0 il potenziale chimico nello stato di riferimento, avremo dalla (A50b)

$$\mu_G(T, P, c = 1) = \mu_G^0(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1) + RT \ln f_G$$

Nella I parte degli appunti abbiamo visto che se la pressione P non supera qualche atmosfera il potenziale chimico nello stato di riferimento di una fase condensata, indicata genericamente come fase α , non dipende in maniera apprezzabile dalla pressione:

$$\mu_i^{\circ\alpha}(T, P, c = 1) \approx \mu_i^{\circ\alpha}(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1)$$

Supponiamo ora di essere in presenza di un sistema ad un solo componente allo stato liquido in equilibrio con il suo vapore alla temperatura T e alla pressione del vapore saturo che indichiamo con P^* .

Se supponiamo che la pressione sia tale che il vapore si comporti approssimativamente come un gas perfetto, cosicché il valore f^* della fugacità del vapore saturo è circa uguale a P^* , avremo:

$$\mu_L(T, P^*, c = 1) \approx \mu_L^0(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1)$$

e:

$$\mu_G(T, P^*, c = 1) = \mu_G^0(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1) + RT \ln P^*$$

avendo usato per μ_G la (A50b) con $f_i^0 = 1$.

Imponiamo la condizione di equilibrio $\mu_G = \mu_L$. Sarà:

$$\mu_G^0(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1) + RT \ln P^* \cong \mu_L^0(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1)$$

cioè

$$\mu_G^0(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1) \cong \mu_L^0(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1) - RT \ln P^*$$

Se invece il vapore si trova alla pressione P' diversa da P^* , avremo:

$$\mu_G(T, P', c = 1) = \mu_G^\circ(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1) + RT \ln P'$$

cioè

$$\mu_G(T, P', c = 1) \cong \mu_L^\circ(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1) - RT \ln P^* + RT \ln P'$$

cioè

$$\mu_G(T, P', c = 1) = \mu_L^\circ(T, P = 1 \text{ atm}, c = 1) + RT \ln P' / P^*$$

cosicché questa formula esprime il potenziale chimico di un vapore, in presenza della fase liquida, ad una pressione diversa della tensione di vapore di equilibrio.

Vogliamo ora ricavare l'andamento della fugacità di un gas in funzione di temperatura e pressione sulla base di alcune semplici considerazioni.

Per quel che riguarda la dipendenza della fugacità dalla pressione sappiamo dalla (B2) e dalla (B10) che:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, c_i} = \bar{V}_i \quad ; \quad (d\mu_i)_T = RT(d \ln f_i)_T$$

e quindi:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, c_i} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad \text{(B11)}$$

cosicché la dipendenza di f_i da P può essere facilmente espressa in funzione di quantità accessibili sperimentalmente.

Per ricavare l'andamento della fugacità in funzione della temperatura partiamo dalla (A50b) scritta per un gas puro e quindi tale che $f^\circ = 1$:

$$\mu_G(T, P) = \mu_G^\circ(T, P = 1 \text{ atm}) + RT \ln f_G$$

e deriviamo questa equazione rispetto alla temperatura.

Avremo:

$$\left(\frac{\partial \mu_G}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu_G^\circ}{\partial T} \right)_P + R \ln f_G + RT \left(\frac{\partial \ln f_G}{\partial T} \right)_P$$

Ricordando che le lettere minuscole denotano le grandezze molari cioè relative ad un grammomolecola di una specie chimica allo stato puro e che s° , h° , g° ecc. sono relativi allo stato standard, dalla prima delle (B2) scritte per una sostanza pura si ottiene:

$$-s_G = -s_G^\circ + \frac{\mu_G - \mu_G^\circ}{T} + RT \left(\frac{\partial \ln f_G}{\partial T} \right)_P$$

cioè

$$-s_G = -s_G^\circ + \left(\frac{h_G}{T} - s_G \right) - \left(\frac{h_G^\circ}{T} - s_G^\circ \right) + RT \left(\frac{\partial \ln f_G}{\partial T} \right)_P$$

Pertanto:

$$\left(\frac{\partial \ln f_G}{\partial T} \right)_P = \frac{h_G^\circ - h_G}{RT^2} \quad (\text{B12})$$

Per semplicità abbiamo ricavato la relazione (B12) nel caso di un sistema ad un solo componente, ma l'estensione ad un sistema che comprende più di una specie chimica è immediata. Ad esempio in un sistema a molti componenti, per la specie i -esima allo stato gassoso vale la relazione:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \frac{h_i^0(P^0, T, c_i^0) - \overline{H}_i(P, T, c_i)}{RT^2} \quad (\text{B13})$$

dove h_i^0 è l'entalpia molare del componente i gassoso nello stato standard ($P = P^0, T, c_i = c_i^0, f_i = f_i^0 = 1$) e \overline{H}_i è l'entalpia parziale molare del componente i allo stato gassoso in miscela.

In un sistema a due componenti è facile ricavare una relazione tra fugacità e concentrazione intesa come frazione molare c . In questo caso l'equazione di Gibbs-Duhem a P e T costanti si scrive:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Sostituendo la (A50a) otteniamo sempre nelle stesse condizioni:

$$n_1 (d \ln f_1) + n_2 (d \ln f_2) = 0$$

Dividendo per $(n_1 + n_2)dc_1$ il primo termine e per $-(n_1 + n_2)dc_2$ il secondo si ha:

$$c_1 \frac{d \ln f_1}{dc_1} = c_2 \frac{d \ln f_2}{dc_2} \quad \text{cioè:}$$

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln c_1} = \frac{d \ln f_2}{d \ln c_2}$$

Se il sistema è tale che la fugacità dei due componenti non differisce troppo dalle rispettive pressioni parziali si ottiene l'equazione di Duhem-Margules (valida a P e T costanti):

$$\frac{d \ln P_1}{d \ln c_1} = \frac{d \ln P_2}{d \ln c_2} \quad (\text{B14})$$

GLI STATI DI EQUILIBRIO NEI SISTEMI CHIUSI

Prima di discutere le condizioni di equilibrio di un sistema nel quale siano possibili delle reazioni chimiche vogliamo tornare sul concetto di equilibrio termodinamico introdotto nella I parte di questi appunti e che per la sua importanza vale la pena precisare ulteriormente.

Rifacendoci alla definizione di stato di equilibrio cominciamo col dire che la definizione (A1) di funzione di stato è valida solo se gli stati i e j sono stati di equilibrio. Questo è in accordo con il postulato che l'entropia sia definita solo negli stati di equilibrio. Inoltre la presenza dell'entropia tra le variabili che figurano nella (A7a) mostra che anche questa relazione e quelle che se ne deducono quali la (A7b) e la (A9) sono valide solo in condizioni di equilibrio.

Per far passare il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro, è possibile eseguire una trasformazione sia reversibile che irreversibile. Immaginando di dividere una trasformazione in una successione di trasformazioni parziali, se il numero di queste trasformazioni parziali viene aumentato indefinitamente la trasformazione totale può essere considerata come costituita da una successione di stati ognuno dei quali differisce di quantità infinitesime dallo stato precedente che può essere di equilibrio o di non-equilibrio.

Se ognuno degli stati attraversati durante una trasformazione differisce di quantità infinitesime da uno stato di equilibrio la trasformazione si dice reversibile cosicché una trasformazione reversibile è costituita da una successione di stati di quasi-equilibrio.

Una simile trasformazione richiede in linea di principio un tempo infinito per essere realizzata e quindi viene comunemente indicata come una trasformazione quasi-statica.

Le trasformazioni reversibili sono una astrazione concettuale che permette in ogni stato di quasi-equilibrio di calcolare il valore delle variabili e delle funzioni di stato. Questo non è in genere possibile per le trasformazioni irreversibili che non sono costituite da infiniti passaggi attraverso stati di equilibrio o di quasi-equilibrio. Il valore delle variabili e dei parametri di stato è invece univocamente definito nello stato finale di una trasformazione reversibile che è comunque lo stato di equilibrio compatibile con i vincoli esterni ed interni al sistema.

Limitando le nostre considerazioni ad un sistema chiuso, il I principio della termodinamica afferma che la variazione dell'energia interna di un sistema dopo una trasformazione qualsiasi è data dalla somma algebrica del calore assorbito dal sistema e dal lavoro compiuto da tutti i campi di forza che agiscono sul sistema, siano essi conservativi o non conservativi.

Per una trasformazione che vada da uno stato C ad uno stato C', entrambi di equilibrio, e tali che le variabili che li definiscono differiscano di quantità infinitesime avremo:

$$dE = \delta q + (dw)_c + (\delta w)_{nc}$$

dove $(dw)_c$ e $(\delta w)_{nc}$ rappresentano incrementi infinitesimi dell'energia del sistema dovuti al lavoro dei due tipi di forze introdotti precedentemente. È importante notare che E è una funzione di stato e quindi il suo differenziale è un differenziale esatto. Questa proprietà si applica anche al lavoro compiuto dalle forze conservative che è pari alla variazione delle rispettive energie potenziali, anche esse funzioni di stato; tutto questo a differenza del calore assorbito e dal lavoro compiuto dalle forze non conservative, che non sono differenziali esatti e per i quali è stato usato il simbolo δ .

Una delle proprietà che definiscono l'entropia è il postulato che durante una trasformazione che trasferisce al sistema una quantità infinitesima di calore δq , alla

temperatura T , l'entropia aumenta di una quantità $\geq \delta q / T$ con il segno di uguaglianza valido per una trasformazione reversibile.

Ricordiamo che benché il segno “maggiore di” valga per una trasformazione irreversibile, cioè per una trasformazione che non sia costituita da una successione di stati di equilibrio, affinché si possa parlare di differenza di entropia, gli stati iniziali e finali della trasformazione devono essere stati di equilibrio nei quali tutte le variabili e i parametri di stato che compaiono nell'equazione fondamentale (A7a) sono definiti univocamente. Di conseguenza:

$$\delta q = dE - (dw)_c - (\delta w)_{nc} \leq TdS$$

cioè

$$dE \leq TdS + (dw)_c + (\delta w)_{nc} \quad (B14)$$

Per chiarire il seguito del ragionamento consideriamo un sistema costituito da un gas perfetto contenuto in un cilindro munito di un pistone scorrevole e di una camera ausiliaria di volume dV chiusa da un divisorio di cui tra breve vedremo l'uso. Supponiamo inoltre che il sistema sia contenuto in un termostato a temperatura T che assicuri la costanza della temperatura durante le trasformazioni quasi-statiche e che la trasformazione che va da C a C' consista in una espansione infinitesima reversibile isoterma dal volume V al volume $V+dV$ ottenuta spostando il pistone che delimita il volume del cilindro.

Poiché la trasformazione è reversibile non interverranno campi di forza non conservativi e il lavoro compiuto dal sistema sarà solo il lavoro di espansione.

Notiamo anche che poiché gli stati C e C' sono stati di equilibrio, la pressione P_i all'interno del cilindro deve essere uguale alla pressione esterna P_e .

L'espansione in oggetto sarà il risultato della diminuzione di P_e di una quantità infinitesima cui corrisponde una uguale variazione della pressione interna.

A questo proposito notiamo che se il sistema compie una trasformazione reversibile contro una pressione esterna, il lavoro viene comunemente scritto come $dw = -PdV$, dove P è la pressione del sistema, eventualmente variabile durante la trasformazione, ma uguale in ogni istante alla pressione esterna a meno di quantità infinitesime.

Nel caso invece di una trasformazione irreversibile, la quantità PdV non corrisponde al lavoro compiuto dal sistema anche se con P si intende la pressione esterna poiché in una trasformazione irreversibile reale che si svolge in un tempo finito sono inevitabilmente presenti fenomeni di attrito e di turbolenza accompagnati da dissipazione irreversibile di energia. Per una trasformazione reversibile quale quella in esame la relazione (B14) andrà scritta col segno di uguaglianza e pertanto:

$$dE = (\delta q)_{rev, is} + (\delta w)_{rev, is} = TdS - (PdV)_{is}$$

dove $(PdV)_{is}$ significa che questa quantità va calcolata mantenendo costante la temperatura. In queste condizioni non vi sarà alcuna variazione nell'energia del gas perfetto che come è noto dipende solo dalla temperatura.

Avremo quindi:

$$dE = 0 ; TdS = (PdV)_{is} \text{ cioè } dS = \frac{(PdV)_{is}}{T}$$

Supponiamo ora di ripetere l'espansione del gas perfetto dal volume V al volume $V+dV$ aprendo il divisorio e facendo occupare il volume dV della camera ausiliaria dove sia stato previamente fatto il vuoto (esperienza Joule-Thomson). In queste condizioni il gas perfetto non compie alcun lavoro sull'esterno, e poiché la sua energia interna rimane la medesima in quanto il sistema è mantenuto a T costante, non assorbe alcuna quantità di calore. Poiché l'espansione è avvenuta in un volume inizialmente vuoto e quindi contro una pressione resistente diversa dalla pressione esistente all'interno del cilindro, questa trasformazione è irreversibile.

Questo significa che lo stato C' che si trova alla stessa temperatura dello stato C con un volume aumentato di dV viene raggiunto una volta con una trasformazione reversibile e la seconda volta con una trasformazione irreversibile. In questo secondo caso avremo:

$$dE = (\delta q)_{irr} = (\delta w)_{irr} = 0$$

Poiché l'energia E e l'entalpia S sono funzioni di stato la loro variazione a parità di stato iniziale e stato finale sarà la stessa nelle due trasformazioni.

In particolare sarà:

$$dq_{rev} = TdS = (PdV)_{is} > dq_{irr}$$

Applicando il I principio all'espansione irreversibile sarà:

$$dE = (\delta q)_{irr} + (\delta w)_{irr} \quad (B15)$$

e quindi

$$dE < TdS + (\delta w)_{irr} \quad (B16)$$

Concludiamo quindi che in un sistema chiuso, mentre la relazione (A10) riassume il I e II principio della termodinamica per una trasformazione infinitesima reversibile, la relazione (B16) riassume il I e il II principio della termodinamica per una trasformazione infinitesima irreversibile.

Vediamo ora le condizioni che devono essere soddisfatte dai potenziali termodinamici, a seconda dei vincoli imposti alle trasformazioni, affinché lo stato in cui si trova il sistema sia uno stato di equilibrio.

A questo scopo cominciamo col notare che le trasformazioni spontanee sono per loro natura irreversibili e che di conseguenza un sistema privo di vincoli interni si trova in condizioni di equilibrio quando non compie alcuna trasformazione spontanea. Poiché per le trasformazioni irreversibili abbiamo visto che

$$dE - TdS - (\delta w)_{irr} < 0 \quad (B17)$$

e, all'equilibrio non si osserva nessuna trasformazione spontanea cui si applichi la (B17) concludiamo che le uniche trasformazioni possibili per un sistema all'equilibrio sono quelle per le quali: $dE - TdS - \delta w = 0$ cioè le trasformazioni reversibili. Poiché per queste trasformazioni $\delta w = \sum_i p_i dx_i$, dove p_i è l'i-esima pressione generalizzata, all'equilibrio sarà:

$$dE - TdS - \sum_i p_i dx_i = 0 \quad (B18)$$

Imponendo la condizione che l'entropia e le altre variabili estensive siano costanti, il che equivale ad imporre che il sistema non subisce alcuna trasformazione, la condizione di equilibrio diventa:

$$(dE)_{S, x_i} = 0 \quad (B19)$$

cosicché l'energia interna del sistema si troverà in una condizione di minimo o di massimo relativo.

Per decidere tra queste due possibilità occorre discutere di un argomento di cui noi non ci occuperemo cioè della stabilità dell'equilibrio, proprietà che può essere dedotta esaminando il differenziale secondo dell'energia interna.

Definiamo una funzione H che chiamiamo entalpia tale che:

$$H = E - \sum_i p_i x_i \quad ; \quad dH = dE - \sum_i p_i dx_i - \sum_i x_i dp_i$$

Applicando ad H la condizione (B18) le trasformazioni possibili all'equilibrio saranno quelle per cui:

$$dH = TdS - \sum_i x_i dp_i$$

Pertanto se l'entropia e le pressioni generalizzate sono tenute costanti, all'equilibrio dovrà essere

$$(dH)_{S, p_i} = 0 \quad (B20)$$

e quindi sarà l'entalpia a trovarsi in una condizione di minimo o di massimo relativo.

Gli stessi ragionamenti possono essere ripetuti per i potenziali $A=E-TS$ e $G=H-TS$ per i quali all'equilibrio varranno le relazioni:

$$(dA)_{T, x_i} = 0 \quad (B21)$$

se temperatura e variabili estensive sono costanti, oppure:

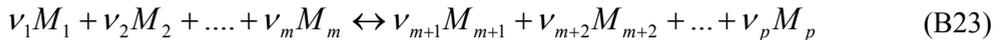
$$(dG)_{T, p_i} = 0 \quad (B22)$$

se temperatura e pressioni generalizzate sono costanti.

Abbiamo così ritrovato i risultati che si possono dedurre dalla (A10) e dalle (A16a,b,c). Questi risultati insieme all'invarianza di tutte le pressioni generalizzate di un sistema a molti componenti e con fasi diverse forniscono le condizioni di equilibrio di un sistema termodinamico chiuso.

LE ENTALPIE DI REAZIONE

Consideriamo un sistema a molti componenti posto in un contenitore detto reattore chimico mantenuto a temperatura costante. Il sistema sia costituito da p specie chimiche diverse tra le quali supponiamo che possa avvenire una sola reazione:



dove M_i indica la formula chimica dell' i -esimo componente, i coefficienti v_i sono numeri interi positivi o frazioni semplici, in genere dell'ordine di qualche unità e la doppia freccia indica che la reazione può procedere in entrambi i sensi a seconda delle concentrazioni delle varie specie chimiche contenute nel reattore. Qualsiasi sia la direzione lungo la quale la reazione procede questa continua fino a che tra le specie chimiche che vengono consumate, dette reagenti, e le specie chimiche che si formano, dette prodotti di reazione, non si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico. Supponiamo inoltre che il reattore sia dotato di un certo numero di porte ciascuna delle quali consente di introdurre o estrarre, allo stato puro, una specifica specie chimica tra quelle contenute al suo interno.

Tutto ciò premesso, immaginiamo di introdurre reversibilmente nel reattore, dove si è stabilito l'equilibrio tra le specie chimiche già presenti, v_1 grammomolecole della specie M_1 , v_2 grammomolecole della specie M_2 e così via fino a v_m della specie M_m e contemporaneamente di estrarre dalle porte corrispondenti v_{m+1} grammomolecole della specie M_{m+1} pura, v_{m+2} della specie M_{m+2} pura, fino a v_p grammomolecole di M_p puro.

Tutte queste operazioni avvengono attraverso una successione di stati di quasi-equilibrio ognuno dei quali differisce dal precedente di una quantità infinitesima. Poiché il sistema si trova in condizioni di equilibrio, durante questa operazione la pressione e la composizione della miscela gassosa nel reattore saranno uguali a quelle da cui siamo partiti ed il risultato netto della trasformazione sarà quello di aver trasformato una certa quantità di reagenti in prodotti di reazione.

La reazione è avanzata da sinistra verso destra, cioè nel verso che convenzionalmente viene indicato come il verso positivo della reazione. Le specie M_i ($i \leq m$) rappresentano i reagenti e le specie M_k ($k > m$) rappresentano i prodotti di reazione.

Se la doppia freccia viene sostituita con il segno di uguaglianza e i reagenti vengono spostati dal membro di sinistra della (B23) al membro di destra cambiando contemporaneamente di segno ai coefficienti v_i ($i \leq m$) che diventano quindi negativi, potremo scrivere

$$0 = v_1 M_1 + v_2 M_2 + \dots + v_{m+1} M_{m+1} + \dots + v_p M_p = \sum_k v_k M_k \quad (\text{B24})$$

Con questa convenzione, la variazione di entalpia che accompagna la reazione (B24) che indichiamo con $\Delta H(v_1, v_2, \dots, v_p)$ e che è il risultato della formazione di $v_{m+1}, v_{m+2}, \dots, v_p$ grammomolecole di prodotti di reazione e della scomparsa di v_1, v_2, \dots, v_m grammomolecole di reagenti, può essere scritta:

$$\Delta H(v_1, v_2, \dots, v_p) = v_1 \bar{H}_1 + v_2 \bar{H}_2 + \dots + v_{m+1} \bar{H}_{m+1} + \dots + v_p \bar{H}_p = \sum_i v_i \bar{H}_i \quad (\text{B25})$$

dove le \bar{H}_i sono le entalpie parziali molari delle specie chimiche che partecipano alla reazione, alla pressione P ed alla temperatura T. È opportuno notare che nel nostro caso sia i reagenti che i prodotti di reazione vengono introdotti ed estratti dal reattore come sostanze pure. Sembrerebbe quindi che nella (B25) dovrebbero figurare le entalpie molari delle sostanze che partecipano alla reazione e non le entalpie parziali molari. In effetti però la reazione avviene tra specie chimiche mescolate in quanto la reazione è preceduta dal mescolamento dei reagenti aggiunti ed è seguita dalla separazione dei prodotti di reazione estratti dal reattore. Scegliendo di considerare questi processi come non facenti parte della reazione (B24), risulta giustificato l'uso delle grandezze parziali molari che peraltro non differiscono in misura significativa dalle corrispondenti grandezze molari.

Le entalpie parziali molari si calcolano a partire da uno stato standard la cui scelta non è univoca.

Infatti a differenza dei testi di fisica che normalmente scelgono come stato standard la sostanza pura a $P = 0$ atm e $T = 0$ K, nella pratica chimica lo stato standard viene comunemente scelto a $P = 1$ atm e $T = 298.15$ K (25°C) nella fase o con la struttura cristallina stabili in queste condizioni.

Ad esempio, lo stato standard degli elementi Fe, Hg e O₂ corrisponde rispettivamente ad un solido ferromagnetico con struttura bcc, ad un liquido ed ad un gas biatomico paramagnetico. Un'ulteriore convenzione riguarda gli elementi la cui entalpia molare nello stato standard viene presa uguale a zero.

In questo modo l'entalpia molare di una specie chimica qualsiasi nel suo stato standard coincide con l'entalpia molare di formazione a partire dagli elementi nello stato standard. Mediante misure di calore specifico a pressione costante è poi possibile calcolare l'entalpia molare di una determinata specie chimica ad una temperatura qualsiasi, mentre misure di volume in funzione della pressione permettono di calcolare l'integrale

$\int_{P_1}^{P_2} V_i dP$ che fornisce il valore dell'entalpia molare in funzione della pressione.

La quantità ΔH che figura nella (B25) corrisponde alla trasformazione reversibile dei reagenti nei prodotti di reazione. Nella realtà, come già detto una reazione procede fino a raggiungere uno stato di equilibrio e poiché stiamo considerando una reazione che avviene all'interno di un reattore contenente tutte le specie chimiche all'equilibrio, il valore delle variabili estensive che caratterizzano la reazione sarà quello delle corrispondenti grandezze parziali molari riferite alla temperatura, alla pressione ed alla composizione di equilibrio della miscela.

Per definire il grado di avanzamento di una reazione siano dn_1, dn_2, \dots, dn_p i valori algebrici degli incrementi del numero di grammolecole di ciascuna specie chimica presente nel sistema, dovuti ad un avanzamento infinitesimo positivo della reazione (B24). Consideriamo i rapporti:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_p}{\nu_p} = d\lambda \quad (\text{B26})$$

e notiamo che per definizione hanno tutti segno positivo in quanto dn_k e ν_k sono entrambi negativi per $k \leq m$ ed entrambi positivi per $k > m$. Di conseguenza anche $d\lambda$ sarà positivo. La grandezza λ è la variabile di processo cioè la variabile che definisce il punto cui è giunta la reazione (B24).

Dalla (B25) e dalla (B26), indicando con ΔH l'entalpia di reazione per una miscela in condizioni di equilibrio si ottiene $\Delta H(v_1, v_2, \dots, v_p) = \sum_i v_i \bar{H}_i$. Inoltre:

$$dn_i = v_i d\lambda \quad ; \quad d\Delta H = \sum_i \bar{H}_i dn_i = d\lambda \sum_i v_i \bar{H}_i \quad (\text{B27})$$

Vedremo nel seguito come è possibile calcolare il valore di $\delta\lambda$ cioè dell'incremento finito della variabile di processo durante una reazione chimica. Comunque, la conoscenza di $\delta\lambda$ e la misura di δq cioè del calore sviluppato durante l'incremento $\delta\lambda$ della variabile di processo permettono attraverso il rapporto $\delta q / \delta\lambda$ di conoscere il ΔH della reazione (B24) in condizioni di equilibrio.

Se infine si desidera conoscere il valore di ΔH in funzione della temperatura si può fare ricorso alla cosiddetta legge di Kirchhoff:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \left(\sum_i v_i \bar{H}_i \right)}{\partial T} \right)_P = \sum_i v_i \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_P = \sum_i v_i \bar{c}_{P_i} \cong \sum_i v_i c_{P_i}$$

dove con \bar{c}_{P_i} abbiamo indicato il calore specifico a pressione costante della specie i -esima in miscela che in genere non differisce apprezzabilmente dal valore allo stato puro. Il ragionamento fatto per l'entalpia può essere ripetuto per qualsiasi altra variabile estensiva Y di cui si vuole conoscere la variazione durante la reazione (B24). Sarà:

$$\Delta Y_{T,P} = \sum_i v_i \bar{Y}_i \quad ; \quad d\Delta Y_{T,P} = \sum_i \bar{Y}_i dn_i = d\lambda \sum_i v_i \bar{Y}_i = d\lambda \Delta Y_{T,P} \quad (\text{B28})$$

LA COSTANTE DI EQUILIBRIO

Durante il corso di una reazione chimica una variazione infinitesima delle variabili da cui dipende G causa una variazione infinitesima dell'energia libera, come indicato nell'equazione (A31b).

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Se la variazione del numero di grammolecole di ciascuna specie deriva dall'avanzamento della reazione corrispondente ad un incremento $d\lambda$ della variabile di processo a temperatura e pressione costanti, dalla (B26) e dalla (B28) avremo:

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i = d\lambda \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{B29})$$

Se definiamo $\Delta G_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i$, dalla (B29) risulta:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G_{T,P} \quad (\text{B30})$$

All'equilibrio la funzione $G_{T,P}$ assumerà il valore minimo rispetto ad ogni variazione virtuale infinitesima delle variabili da cui dipende, pertanto a temperatura e pressione costanti avremo dalla (B30)

$$(dG)_{T,P} = d\lambda \Delta G_{T,P} = 0 \quad (\text{B31})$$

Poiché $d\lambda$ può assumere sia valori positivi che valori negativi, affinché la (B31) sia soddisfatta, dovrà essere in condizioni di equilibrio:

$$\Delta G_{T,P} = 0 \quad (\text{B32})$$

Questo significa che in condizioni ideali la reazione può essere realizzata mediante una successione di stati che differiscono di quantità infinitesime dallo stato di equilibrio cosicché è possibile, sempre da un punto di vista concettuale, realizzare la trasformazione, a pressione e temperatura costanti, di una quantità finita di reagenti in prodotti di reazione senza alcuna variazione dell'energia libera del sistema.

Quindi per la reazione (B24), condotta attraverso una successione di stati di equilibrio cioè in maniera reversibile, potremo scrivere:

$$\Delta G_{T,P} = 0 = \Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P}$$

e quindi:

$$\Delta S_{T,P} = \frac{\Delta H_{T,P}}{T} \quad (\text{B33})$$

La validità di questa relazione non è limitata esclusivamente alle reazioni chimiche: tutte le volte che una trasformazione avviene a temperatura e pressione costanti attraverso una successione di stati di equilibrio, come ad esempio durante un passaggio di fase, la variazione di energia libera che accompagna la trasformazione è nulla sicché la variazione di entropia è data dal rapporto tra la variazione di entalpia e la temperatura a cui è stata condotta la trasformazione.

Vogliamo ora esplicitare la (B32) utilizzando la relazione (A5a) valida sia per le fasi gassose che per le fasi condensate:

$$\Delta G_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left[\mu_i^\circ(T, P = 1 \text{ atm}) + RT \ln f_i \right] \quad (\text{B34})$$

dove f_i è la fugacità della corrispondente specie chimica e μ_i e μ_i° sono il potenziale chimico della specie i -esima nelle condizioni presenti nel reattore e nello stato standard.

Se definiamo $\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, P = 1 \text{ atm})$ sarà:

$$\Delta G_{T,P} - \Delta G^\circ = \sum_i \nu_i (\mu_i - \mu_i^\circ) = RT \sum_i \ln f_i^{\nu_i}$$

Ricordando che $\nu_i < 0$ per $i \leq m$ possiamo anche scrivere

$$\Delta G_{T,P} - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{f_{m+1}^{\nu_{m+1}} \cdot f_{m+2}^{\nu_{m+2}} \cdot \dots \cdot f_p^{\nu_p}}{f_1^{|\nu_1|} \cdot f_2^{|\nu_2|} \cdot \dots \cdot f_m^{|\nu_m|}} = RT \ln Q \quad (\text{B35})$$

All'equilibrio sarà: $\Delta G_{T,P} = 0$. La variabile Q in questo caso viene indicata con la lettera K e viene chiamata costante di equilibrio della reazione alla temperatura T . Quindi:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad ; \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (\text{B36})$$

$$K = \left[\frac{f_{m+1}^{\nu_{m+1}} \cdot f_{m+2}^{\nu_{m+2}} \cdot \dots \cdot f_p^{\nu_p}}{f_1^{|\nu_1|} \cdot f_2^{|\nu_2|} \cdot \dots \cdot f_m^{|\nu_m|}} \right]_{eq} \quad (\text{B37})$$

L'equazione (B37) assume forme diverse a seconda dello stato di aggregazione dei componenti la miscela.

Se i componenti sono gassosi la grandezza più opportuna per definire il potenziale chimico è la fugacità: pertanto la (B37) è particolarmente adatta al caso di reazioni tra componenti gassosi.

Se le pressioni in gioco sono tali che i componenti gassosi seguono all'incirca la legge dei gas ideali, al posto delle fugacità è possibile sostituire le pressioni parziali. In questo caso la costante di equilibrio viene indicata con K_p . Pertanto:

$$K_p = \left[\frac{P_{m+1}^{v_{m+1}} \cdot P_{m+2}^{v_{m+2}} \cdot \dots \cdot P_p^{v_p}}{P_1^{|v_1|} \cdot P_2^{|v_2|} \cdot \dots \cdot P_m^{|v_m|}} \right]_{eq}$$

Nel caso di componenti presenti in fase condensata poiché gli incrementi della variabile di processo avvengono a temperatura e pressione costanti, mediante la (A52) possiamo scrivere il potenziale chimico delle fasi condensate in funzione dell'attività:

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

dove α è un indice che contraddistingue una particolare fase condensata.

Come già visto nella I parte, per una fase condensata che si trova a pressione non troppo alta si ha:

$$\mu_i^{\circ\alpha}(T, P, c_i^\circ) \approx \mu_i^{\circ\alpha}(T, P = 1atm, c_i^\circ)$$

Pertanto nella (B34) e (B37) è lecito sostituire $\mu_i^{\circ\alpha}(T, P)$ al posto di $\mu_i^{\circ\alpha}(T, P = 1atm)$ ed usare il valore dell'attività al posto della fugacità per il calcolo della costante di reazione.

A questo proposito va tenuto presente che a pressioni non troppo superiori ad 1 atmosfera, per qualsiasi fase condensata contenente una sola specie chimica allo stato puro sia l'attività che la fugacità sono praticamente uguali ad uno e quindi nella costante di reazione non figura l'attività delle fasi condensate allo stato puro presenti nella miscela. Questo discorso ovviamente non si applica alle fasi condensate contenenti più di una specie chimica le cui attività dipendono fortemente dalle concentrazioni rispettive in quella fase.

Se le fasi condensate si avvicinano al comportamento di soluzioni ideali, al posto dell'attività è possibile sostituire le concentrazioni come nell'equazione (A55b). In questo caso la costante di equilibrio viene indicata con K_c , la cui espressione è:

$$K_c = \left[\frac{c_{m+1}^{v_{m+1}} \cdot c_{m+2}^{v_{m+2}} \cdot \dots \cdot c_p^{v_p}}{c_1^{|v_1|} \cdot c_2^{|v_2|} \cdot \dots \cdot c_m^{|v_m|}} \right]$$

Dalle equazioni che definiscono Q e K consegue:

$$\Delta G_{T,p} - \Delta G^\circ = \Delta G_{T,p} + RT \ln K = RT \ln Q$$

$$\text{cioè } \Delta G_{T,p} = RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right)$$

E quindi poiché all'equilibrio deve essere $\Delta G_{T,p} = 0$ deve anche risultare $Q = K$. Di conseguenza se ad un certo punto della reazione avviene che $Q < K$ si dovrà avere un aumento del numeratore (o una diminuzione del denominatore) di Q cioè un aumento della fugacità dei prodotti di reazione (oppure una diminuzione della fugacità dei reagenti).

Se invece dovesse verificarsi $Q > K$ avverrà il contrario. Questo significa che per $Q < K$ la reazione avanzerà verso destra mentre per $Q > K$ retrocederà verso sinistra.

Un esempio può aiutare a capire quanto detto finora: consideriamo la seguente reazione ed ammettiamo che la temperatura sia tale che tutte le specie chimiche siano in fase gassosa:



Supponiamo inoltre di introdurre nel reattore 0.2, 0.5, 0.2 e 0.1 grammolecole delle quattro specie chimiche che partecipano alla reazione. Vogliamo calcolare la composizione della miscela all'equilibrio a 700, 1130 e 1500 K. All'inizio della reazione sarà ovviamente $\lambda = 0$ mentre all'equilibrio avremo:

$$\begin{aligned} c_{CO_2} &= 0.2 - \delta\lambda & ; & & c_{H_2} &= 0.5 - \delta\lambda \\ c_{CO} &= 0.2 + \delta\lambda & ; & & c_{H_2O} &= 0.1 + \delta\lambda \end{aligned}$$

con $\delta\lambda$ positivo o negativo a seconda del senso in cui procede la reazione.

Ammettendo che nelle condizioni in esame i gas che partecipano alla reazione si comportino come gas perfetti, indicando con P_i la pressione parziale della specie i -esima, avremo:

$$\ln K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Dalle tabelle di energia libera in funzione della temperatura si ricava ΔG° e quindi K_p alle tre temperature (ricordiamo che per una miscela di gas perfetti le grandezze molari e le grandezze parziali molari coincidono).

Si trova:

$$K_p(700K) = 0.09$$

$$K_p(1130K) = 1$$

$$K_p(1500K) = 2.16$$

Alla composizione iniziale $Q = \frac{0.2 \cdot 0.1}{0.2 \cdot 0.5} = 0.2$ e quindi la reazione procederà verso

sinistra a 700 K e verso destra negli altri 2 casi.

Facciamo il calcolo a 700 K. Avremo, all'equilibrio:

$$P_{CO} = P_{tot} \cdot c_{CO} = P_{tot}(0.2 + \delta\lambda)$$

$$P_{H_2O} = P_{tot} \cdot c_{H_2O} = P_{tot}(0.1 + \delta\lambda)$$

$$P_{CO_2} = P_{tot} \cdot c_{CO_2} = P_{tot}(0.2 - \delta\lambda)$$

$$P_{H_2} = P_{tot} \cdot c_{H_2} = P_{tot}(0.5 - \delta\lambda)$$

Scriviamo la costante di equilibrio:

$$K_p = 0.09 = \frac{(0.2 + \delta\lambda)(0.1 + \delta\lambda)}{(0.2 - \delta\lambda)(0.5 - \delta\lambda)}$$

Si ottiene $\delta\lambda = -0.033$ cosicché a 700 K la pressione parziale di CO e H₂O diminuirà mentre la pressione parziale di CO₂ e H₂ aumenterà della stessa quantità.

L'EQUAZIONE DI VAN'T HOFF E IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER

Per dedurre l'andamento della costante di equilibrio in funzione di temperatura e pressione, consideriamo il reattore contenente una miscela dei reagenti e dei prodotti di reazione e ricordiamo, che nella I parte abbiamo stabilito (vedi equazione (A41b)) che le relazioni valide per le variabili estensive nei sistemi ad un solo componente valgono anche per le corrispondenti grandezze parziali molari nei sistemi a molti componenti. Pertanto poiché $G = H - TS$ sarà anche:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

Inoltre:

$$\Delta G_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \bar{H}_i - T \sum_i \nu_i \bar{S}_i \quad (\text{B38})$$

Se la relazione (B38) viene scritta per una reazione tra specie chimiche nel loro stato standard, ricordando la (B36) avremo:

$$\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^\circ - T \sum_i \nu_i \bar{S}_i^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

Cioè:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Utilizzando la relazione di Kelvin-Helmholtz che si ottiene ricordando che:

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_P$$

Possiamo scrivere: $\frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln K$ e quindi

$$\Delta H^\circ = \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_P = -R \left(\frac{\partial \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_P = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P$$

cioè l'equazione di Van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{B39})$$

Per quel che riguarda l'effetto della pressione occorre ricordare che $\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, P = 1 \text{ Atm})$. Poiché ΔG° è calcolato alla pressione di 1 Atm non dipende dalla pressione effettivamente esistente all'interno del reattore. Questo risultato può essere scritto nel modo seguente:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (\text{B40})$$

La relazione (B40) non esclude tuttavia che una variazione della pressione totale a temperatura costante sposti il sistema in un nuovo stato di equilibrio caratterizzato dallo stesso valore di K, ma da valori diversi delle pressioni parziali dei componenti. Per evidenziare questo effetto facciamo le seguenti ipotesi semplificative:

- 1) la pressione totale vari di una quantità infinitesima;
- 2) tutte le specie che partecipano alla reazione siano gassose;
- 3) le pressioni parziali siano tali che tutte le fasi gassose si comportino come gas perfetti.

Supponiamo pertanto di diminuire la pressione nel reattore mediante un aumento infinitesimo del volume a temperatura costante. In conseguenza di ciò la variabile di processo subirà una variazione $d\lambda$ che potrà essere positiva, negativa o nulla. Scriviamo il \ln di K_p prima dell'aumento di volume utilizzando le pressioni parziali al posto delle fugacità. Avremo:

$$\ln K_p = \ln \left[\frac{(P_{m+1})^{\nu_{m+1}} \cdot (P_{m+2})^{\nu_{m+2}} \cdot \dots \cdot (P_p)^{\nu_p}}{P_1^{|\nu_1|} \cdot P_2^{|\nu_2|} \cdot \dots \cdot P_m^{|\nu_m|}} \right]$$

con $P_i = P c_i = P \frac{n_i}{n}$, dove P_i è la pressione parziale del i -esimo componente, P è la pressione totale e c_i e n_i sono le concentrazioni ed il numero di grammolecole del componente i -esimo. Sostituendo avremo:

$$\ln K_p = \ln \left[\left(\frac{P}{n} \right)^S \frac{(n_{m+1})^{\nu_{m+1}} \cdot (n_{m+2})^{\nu_{m+2}} \cdot \dots \cdot (n_p)^{\nu_p}}{n_1^{|\nu_1|} \cdot n_2^{|\nu_2|} \cdot \dots \cdot n_m^{|\nu_m|}} \right]$$

dove $S = \nu_{m+1} + \nu_{m+2} + \dots + \nu_p - |\nu_1| - |\nu_2| - \dots - |\nu_m|$ è uguale alla differenza tra la somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti di reazione e la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti.

Poiché è $PV = nRT$ sarà: $P/n = RT/V$ e quindi:

$$\begin{aligned} \ln K_p = S \ln RT - S \ln V + \nu_{m+1} \ln(n_{m+1}) + \nu_{m+2} \ln(n_{m+2}) + \dots + \\ + \nu_p \ln(n_p) - |\nu_1| \ln n_1 - |\nu_2| \ln n_2 - \dots - |\nu_m| \ln n_m \end{aligned} \quad (\text{B41})$$

Dopo l'aumento di volume da V a $V+dV$ il numero di grammolecole di ciascuna specie varierà da n_i a $n_i + dn_i$, con gli incrementi dn_i dati dalla (B26). Quindi:

$$\begin{aligned} \ln K_p = S \ln RT - S \ln(V + dV) + \nu_{m+1} \ln(n_{m+1} + dn_{m+1}) + \nu_{m+2} \ln(n_{m+2} + dn_{m+2}) + \dots + \\ + \nu_p \ln(n_p + dn_p) - |\nu_1| \ln(n_1 + dn_1) - |\nu_2| \ln(n_2 + dn_2) - \dots - |\nu_m| \ln(n_m + dn_m) \end{aligned}$$

Sviluppando i logaritmi al primo ordine avremo:

$$\begin{aligned} \ln K_p = S \ln RT - S \ln V - S \frac{dV}{V} + \nu_{m+1} \ln n_{m+1} + \\ + \nu_{m+1} \frac{dn_{m+1}}{n_{m+1}} + \nu_{m+2} \ln n_{m+2} + \nu_{m+2} \frac{dn_{m+2}}{n_{m+2}} + \dots + \\ + \nu_p \ln n_p + \nu_p \frac{dn_p}{n_p} - |\nu_1| \ln n_1 - |\nu_1| \frac{dn_1}{n_1} - |\nu_2| \ln n_2 - |\nu_2| \frac{dn_2}{n_2} + \end{aligned} \quad (\text{B42})$$

$$- \dots - |v_m| \ln n_m - |v_m| \frac{dn_m}{n_m}$$

Confrontando la (B41) con la (B42) dovrà essere:

$$S \frac{dV}{V} = v_{m+1} \frac{dn_{m+1}}{n_{m+1}} + v_{m+2} \frac{dn_{m+2}}{n_{m+2}} + \dots + v_p \frac{dn_p}{n_p} +$$

$$- |v_1| \frac{dn_1}{n_1} - |v_2| \frac{dn_2}{n_2} - \dots - |v_m| \frac{dn_m}{n_m}$$
(B43)

Poiché gli incrementi dn_i sono tali che per $i \leq m$ dn_i ha segno contrario a quello di $d\lambda$, mentre per $i > m$ dn_i ha segno concorde a quello di $d\lambda$ (infatti un avanzamento della reazione verso destra corrisponde ad un $d\lambda$ positivo cioè ad un aumento dei prodotti di reazione ed ad una diminuzione dei reagenti, mentre una retrocessione della reazione verso sinistra corrisponde ad un $d\lambda$ negativo cioè ad una diminuzione dei prodotti di reazione ed ad un aumento dei reagenti) potremo scrivere

$$dn_1 = -|v_1|d\lambda \quad ; \quad dn_2 = -|v_2|d\lambda \quad ; \quad dn_m = -|v_m|d\lambda$$

$$dn_{m+1} = v_{m+1}d\lambda \quad ; \quad dn_{m+2} = v_{m+2}d\lambda \quad ; \quad dn_p = v_p d\lambda$$

Sostituendo nella (B43) avremo:

$$S \frac{dV}{V} = \left(\frac{v_{m+1}^2}{n_{m+1}} + \frac{v_{m+2}^2}{n_{m+2}} + \dots + \frac{v_p^2}{n_p} + \frac{v_1^2}{n_1} + \frac{v_2^2}{n_2} + \dots + \frac{v_m^2}{n_m} \right) d\lambda$$
(B44)

Poiché dV è stato scelto positivo, affinché la (B44) sia soddisfatta, S e $d\lambda$ devono avere lo stesso segno. Questo significa che se una diminuzione di pressione nel reattore provoca un avanzamento verso destra della reazione, cioè un valore di $d\lambda > 0$, la somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti di reazione dovrà essere maggiore della somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti.

Si avrà pertanto un aumento del numero totale di grammolecole nel sistema pari a $S d\lambda$ e questo equivale a dire che la diminuzione di pressione del reattore è “compensata” parzialmente da un aumento del numero di grammolecole dei gas che costituiscono il sistema contenuto nel reattore.

Nel caso che la diminuzione di pressione provocasse un regresso della reazione cioè un valore di $d\lambda < 0$, anche S dovrebbe essere negativo e quindi anche in questo caso si avrebbe un aumento del numero di grammolecole del sistema. Questo equivale a dire che in ogni caso il sistema tende ad un nuovo stato di equilibrio che compensi almeno parzialmente la variazione portata dall'esterno del sistema.

Le stesse conclusioni possono essere raggiunte esaminando il caso $dV < 0$. Anche in questo caso la costante K_p sarebbe rimasta invariata ed il sistema si sarebbe portato in uno stato di equilibrio caratterizzato da una diminuzione del numero di grammolecole presenti. Notiamo infine che nel caso $S = 0$ la (B44) è soddisfatta da $d\lambda = 0$ come ci possiamo aspettare.

Tornando alla variazione di K_p con la temperatura, notiamo che poiché la fugacità di una fase gassosa aumenta con la sua pressione parziale, un aumento del valore di K_p corrisponde ad un aumento della pressione parziale dei prodotti di reazione cioè ad un avanzamento della reazione, mentre una diminuzione di K_p corrisponde ad un regresso della reazione. Dalla (B39) si vede che K_p è una funzione crescente della temperatura se ΔH° è positivo cioè se la reazione è endotermica.

Questo significa che se al sistema viene fornito del calore questo viene assorbito trasformando una parte dei reagenti in prodotti di reazione. Abbiamo visto che una risposta analoga viene fornita dal sistema in conseguenza di una diminuzione di pressione: in tutti e due i casi l'equilibrio si sposta nel senso di compensare la variazione introdotta dall'esterno.

Il comportamento della costante di equilibrio è un esempio di un principio molto generale chiamato principio di Le Chatelier che afferma: se un sistema all'equilibrio è soggetto ad un'azione dall'esterno che sposta l'equilibrio del sistema in una direzione, il sistema reagisce con una trasformazione che tende ad annullare l'effetto sul sistema provocato dall'azione esterna. È interessante notare che se il sistema non seguisse il principio di Le Chatelier, bensì reagisse in modo tale da amplificare l'azione esterna il sistema non sarebbe stabile in nessuna condizione e sarebbe sufficiente uno spostamento infinitesimo dall'equilibrio per innescare una reazione che invece di tendere a smorzare la perturbazione, ne amplificherebbe sempre più l'effetto.

TERMODINAMICA DELLE SUPERFICI

LA TENSIONE SUPERFICIALE

Qualsiasi sistema termodinamico C di dimensioni finite presenta una superficie cioè uno strato sottile di materia che separa il sistema dal resto dell'universo fisico. Quest'ultimo, a sua volta, presenta una superficie affacciata a quella di C e l'insieme delle due superfici costituisce un'interfaccia. Per studiare le proprietà della superficie di una fase condensata minimizzando l'effetto della superficie affacciata, si usa mettere la superficie a contatto con una fase gassosa costituita dal vapore saturo della fase condensata o da aria alla pressione di 1 atm. In queste condizioni si assume che le caratteristiche del sistema fase condensata-fase gassosa siano ascrivibili essenzialmente alla superficie della fase condensata.

Se il sistema presenta più fasi condensate, gli strati di materia che separano queste fasi l'una dall'altra sono in genere chiamati interfacce, anche se alcuni Autori chiamano interfaccia lo strato sottile che separa due fasi, qualsiasi sia lo stato di aggregazione di queste. Nel seguito noi useremo indifferentemente i termini superficie e interfaccia, chiarendo in ogni caso il contesto chimico-fisico in cui ci si colloca.

Nelle considerazioni svolte fino ad ora a proposito di sistemi multifasici abbiamo tacitamente supposto che l'elemento di separazione tra due fasi fosse una superficie ideale di spessore nullo, con la conseguenza che lungo alcuni cammini all'interno del sistema si sarebbero potute incontrare delle discontinuità nelle proprietà chimico-fisiche.

Nella realtà, l'elemento di separazione tra due fasi è, in genere, costituito da uno strato di spessore molto ridotto ma finito, tipicamente dell'ordine di uno o pochi nanometri; questo strato, quindi, rappresenta una fase molto disomogenea nella quale i valori medi dei gradienti delle proprietà chimico-fisiche, quali composizione, densità, viscosità ecc. sono molto elevati ma comunque finiti.

Vale la pena notare che le fasi di interfaccia non hanno tutte le proprietà delle fasi omogenee in quanto dal punto di vista fisico possono essere suddivise tra le due fasi contigue; va inoltre tenuto presente che le concentrazioni e i coefficienti di attività negli strati superficiali differiscono da quelli nella fase omogenea ("bulk").

Inoltre, se le fasi di interfaccia fossero delle fasi nel pieno senso termodinamico del termine, andrebbero conteggiate nella regola delle fasi che in realtà dà risultati corretti solo se si escludono dal conto le fasi di interfaccia. Sarebbe quindi opportuno come suggerito da alcuni Autori parlare di “strati” superficiali e non di “fasi” di interfaccia.

In effetti, poiché alcune grandezze caratteristiche delle fasi di interfaccia variano su distanze dell'ordine delle distanze intermolecolari, i metodi di calcolo basati sulla descrizione della materia come un continuo, sia pure in presenza di gradienti molto elevati, tendono ad essere soppiantati da calcoli effettuati sulla base di una descrizione discreta della materia, cioè mediante calcoli di dinamica molecolare e affini.

Per i sistemi multifasici l'approccio termodinamico può avvenire secondo una duplice modalità, vale a dire sia tenendo conto dello spessore finito dello strato o fase di interfaccia, sia riducendo l'interfaccia ad una superficie ideale priva di spessore e quindi di volume uguale a zero, ma che tuttavia si assume che contenga una quantità finita di materia, di energia e di entropia.

Questa superficie ideale di spessore uguale a zero che sostituisce l'interfaccia reale di spessore finito viene chiamata superficie di Gibbs e benché possa apparire come un concetto piuttosto artificiale, può essere messa in corrispondenza con il sistema reale ed essere trattata con un formalismo rigoroso.

La proprietà dinamica più importante che caratterizza una superficie è rappresentata dall'esistenza di una energia aggiuntiva che dipende dalla natura della superficie e che aumenta all'aumentare dell'estensione della superficie. Questa energia aggiuntiva deriva dal fatto che le molecole contenute in questo strato di trovano in una situazione diversa da quelle delle molecole situate all'interno delle fasi omogenee. Le molecole del “bulk”, infatti, tendono ad occupare le posizioni di equilibrio aventi un'energia ed un'entropia, minima o massima, compatibili con i parametri chimico-fisici del sistema inclusa la simmetria di punto e traslazionale quando questa è presente come nel caso delle fasi cristalline.

Questo ovviamente non è possibile per le molecole contenute nello strato di interfaccia che hanno sia un numero di primi vicini inferiore al numero di primi vicini delle molecole del bulk che una distribuzione asimmetrica di questi primi vicini.

Pertanto le molecole alla superficie tendono ad occupare posizioni le più vicine possibili a quelle di equilibrio con la conseguenza che in alcuni casi la struttura delle interfacce evolve nel tempo.

Ad esempio se un sistema dotato di sufficiente mobilità molecolare contiene una fase minoritaria dispersa all'interno di una fase maggioritaria, le particelle disperse tenderanno a coalescere in un numero ristretto di particelle via via sempre più grandi così da diminuire l'energia di interfaccia.

Il modo più diretto, nel caso di un liquido, di mettere in evidenza l'energia associata con una superficie è dato da un semplice apparecchio come quello mostrato in Fig. C1.

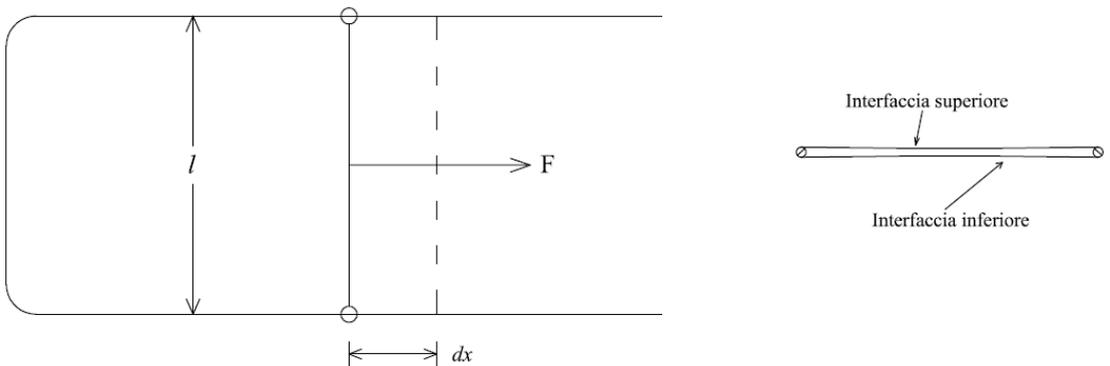


Fig. C1 - Il telaio scorrevole con uno strato sottile di liquido al suo interno.

La forza \underline{F} applicata dall'esterno mantiene il sistema in equilibrio

Si tratta di un telaietto con un lato mobile che immerso in un liquido opportuno e quindi estratto forma uno strato sottile di liquido con due interfacce liquido-aria, l'una superiore e l'altra inferiore. Se al lato mobile non viene applicata alcuna forza, il bordo dell'interfaccia liquido-aria tenderà a contrarsi e di conseguenza questo lato del telaio tenderà a spostarsi in modo tale da diminuire la superficie Σ delle due interfacce. Si osserva che affinché il lato mobile risulti in equilibrio, ad esso deve essere applicata dall'esterno una forza \underline{F} come mostrato in Fig. C1.

Spostando dall'esterno il lato mobile di una distanza dx tale da aumentare l'area superficiale del film liquido di una quantità $d\Sigma = 2ldx$ dovuta in parti uguali alla faccia

superiore e a quella inferiore, l'aumento di energia potenziale del liquido sarà pari al lavoro dw compiuto dalla forza esterna, cioè:

$$dw = |F|dx \quad ; \quad d\Sigma = 2l dx \quad \text{e quindi:} \quad dw = \frac{|F|d\Sigma}{2l} = \gamma d\Sigma$$

avendo introdotto la tensione superficiale scalare γ uguale, nelle ipotesi fatte fino ad ora, sia al modulo della forza per unità di lunghezza che agisce sul bordo dell'interfaccia, che all'energia dell'interfaccia per unità di area.

L'esistenza di una forza che agisce su ogni elemento del bordo dell'interfaccia, cioè della linea dove l'interfaccia finisce, perpendicolarmente alla linea stessa qualunque sia il suo orientamento e che tende a contrarre la superficie libera, è, come abbiamo detto, facilmente verificabile nel caso di un liquido.

Nel caso di un solido le proprietà della superficie dipendono dall'orientamento di quest'ultima in quanto al posto di una pressione isotropa occorre considerare il tensore degli sforzi fortemente anisotropo e variabile da punto a punto. Pertanto nei solidi, anche a causa della scarsa mobilità degli atomi, il concetto di tensione superficiale come forza per unità di lunghezza indipendente dalla direzione non è applicabile mentre, sia pure con alcune limitazioni, rimane significativo il concetto di energia per unità di area, funzione dell'orientamento della superficie.

Poiché la tensione superficiale fornisce un contributo all'energia totale del sistema, deve essere presente nell'equazione fondamentale (A7a) della Termodinamica.

A questo proposito risulta ovvio che l'area di interfaccia è una grandezza estensiva e che la tensione superficiale è la corrispondente pressione generalizzata.

Facendo riferimento per semplicità ad una interfaccia piana, le cui proprietà non variano spostandosi parallelamente a se stessa, e facendo l'ipotesi che lo stesso comportamento valga anche per un'interfaccia curva i cui raggi principali di curvatura siano molto maggiori dello spessore della fase di interfaccia, al differenziale dE dell'energia interna, deve essere aggiunto un termine pari a $\gamma d\Sigma$ dove γ è definita in analogia alle altre pressioni generalizzate:

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial \Sigma} \right)_{S, V, n_i} \quad (C1)$$

Pertanto la definizione di γ che si ricava dalla (C1) è la seguente: γ rappresenta il lavoro reversibile compiuto sul sistema dall'esterno per creare una unità di area di interfaccia mantenendo costante l'entropia e il volume di ciascuna fase ed il numero di grammolecole di ciascuna specie chimica.

Applicando alla (C1) il teorema di Eulero sulle funzioni omogenee di grado uno, l'espressione dell'energia interna di un sistema che presenta delle superfici o delle interfacce comprende un termine aggiuntivo $\gamma \Sigma$.

Ciò significa che nelle stesse condizioni in cui vale la (A29a), in presenza di superfici o di interfacce tutte della stessa natura e aventi una superficie complessiva pari a Σ sarà:

$$dE = TdS - PdV + \gamma d\Sigma + \sum_i \mu_i dn_i \quad (C2)$$

e:

$$E = TS - PV + \gamma \Sigma + \sum_i \mu_i n_i \quad (C3)$$

LE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO DELLE SUPERFICI

Se il sistema comprende tre fasi A, B e C che si incontrano lungo una linea s , questa linea rappresenta il bordo comune delle tre interfacce.

La Fig. C2 mostra l'intersezione di s con il piano della figura e le tre tensioni superficiali, rappresentate dai vettori $\underline{\gamma}_{AB}$, $\underline{\gamma}_{AC}$ e $\underline{\gamma}_{BC}$, che agiscono perpendicolarmente all'elemento ds di linea di separazione tra le fasi.

In genere la linea di contatto potrà avere un andamento qualsiasi, compatibilmente con le forze applicate al bordo, ma comunque in ogni punto di questa linea sono applicate le tensioni superficiali dovute alle interfacce presenti in quel punto.

Pertanto, affinché il bordo delle interfacce sia in equilibrio è necessario che sia soddisfatta la condizione: $\underline{\gamma}_{AB} + \underline{\gamma}_{AC} + \underline{\gamma}_{BC} = 0$.

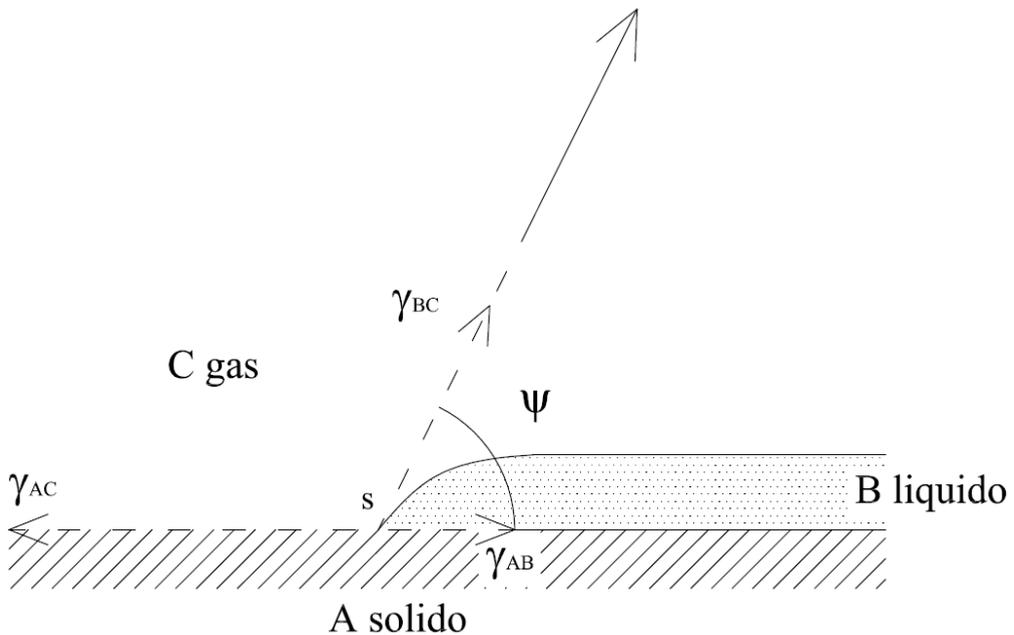


Fig. C2 - Le tensioni superficiali presenti sul bordo s comune a tre fasi. Una delle fasi presenta una superficie piana. Il bordo s è perpendicolare al piano della figura

A seconda della geometria delle interfacce, questa condizione può essere resa più esplicita. Ad esempio, se la superficie di una delle fasi è la superficie piana di una fase solida, e le fasi B e C sono rispettivamente liquida e gassosa, proiettando la tensione superficiale liquido-gas sulla superficie del solido, tenendo conto dell'angolo ψ , detto angolo di contatto liquido-gas e della forza che agisce su un trattino ds della linea di separazione tra le fasi i e j , data dal prodotto $\gamma_{ij}ds$, la condizione che deve essere soddisfatta in ogni punto della linea s affinché il bordo della superficie di interfaccia sia in equilibrio, si scrive:

$$\gamma_{AC} = \gamma_{AB} + \gamma_{BC} \cos \psi \quad (C4)$$

Supponiamo invece che due fasi condensate A e B siano stratificate l'una sull'altra e quindi siano in contatto attraverso un'interfaccia piana.

Immaginiamo di separarle lungo l'interfaccia e di mettere ciascuna delle superfici che si sono create in contatto con la fase C che supponiamo gassosa. Ciò significa sostituire un'interfaccia AB con due interfacce della stessa area AC e BC cosicché l'incremento di energia W_{AB} del sistema costituito da A, B e C, dovuto a questa manovra, sarà:

$$W_{AB} = (\gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB})\Sigma \quad (C5)$$

Sostituendo la (C4) nella (C5) e dividendo per l'area di contatto Σ si ottiene:

$$\frac{W_{AB}}{\Sigma} = w_{AB} = \gamma_{BC}(1 + \cos\psi) \quad (C6)$$

Osserviamo allora che, nelle condizioni qui indicate, se w_{AB} , chiamata energia di adesione, è superiore a due volte l'energia di interfaccia liquido-gas γ_{BC} , l'energia di interfaccia solido-gas γ_{AC} è superiore alla somma di γ_{AB} e γ_{BC} .

In questo caso non esiste un valore di ψ che soddisfa la (C4) e la fase liquida B si insinua tra la fase solida e la fase gassosa per evitare che l'energia del sistema aumenti a causa della tensione superficiale del solido. Se si verifica questa situazione si dice che il solido è completamente bagnato dal liquido. Se invece l'angolo ψ è compreso tra 0 e $\pi/2$ si dice che il solido è parzialmente bagnato dal liquido come nel caso del contatto acqua-vetro. Infine, se l'angolo ψ è compreso tra $\pi/2$ e π si dice che il solido non è bagnato dal liquido come nel caso del contatto mercurio-vetro.

Consideriamo ancora tre fasi condensate qualsiasi, A, B, C dotate di sufficiente mobilità atomica per poter assumere la configurazione di equilibrio definita dal valore delle tre tensioni superficiali che a loro volta determinano tre angoli di contatto \mathcal{G}_α , \mathcal{G}_β e \mathcal{G}_γ disposti come in Fig. C3.

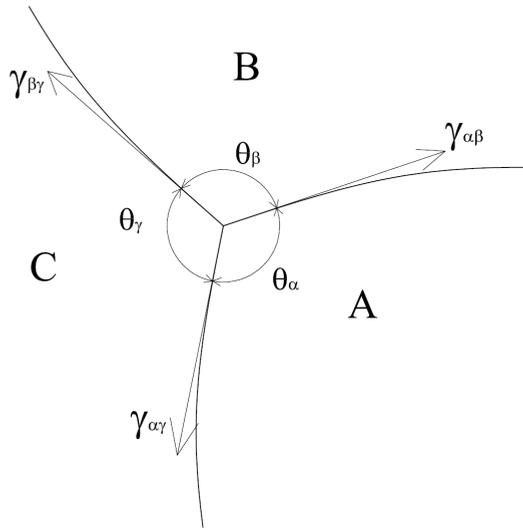


Fig. C3 - Equilibrio delle forze che agiscono sulla linea di contatto tra le fasi condensate A, B, C. La linea di contatto è perpendicolare al piano della figura. Le linee curve rappresentano la traccia delle tre interfacce

In queste condizioni affinché esista una configurazione di equilibrio sappiamo che deve essere soddisfatta la condizione:

$$\underline{\gamma}_{AB} + \underline{\gamma}_{AC} + \underline{\gamma}_{BC} = 0$$

In questo caso è possibile costruire un triangolo detto triangolo di Neumann (Fig. C4) avente come lati le tre tensioni superficiali e come angoli i tre complementi a π di \mathcal{G}_α , \mathcal{G}_β e \mathcal{G}_γ . Applicando al triangolo di Neumann il teorema del seno, la condizione di equilibrio si scrive

$$\frac{\gamma_{AB}}{\sin \mathcal{G}_\gamma} = \frac{\gamma_{AC}}{\sin \mathcal{G}_\beta} = \frac{\gamma_{BC}}{\sin \mathcal{G}_\alpha} \quad (C7)$$

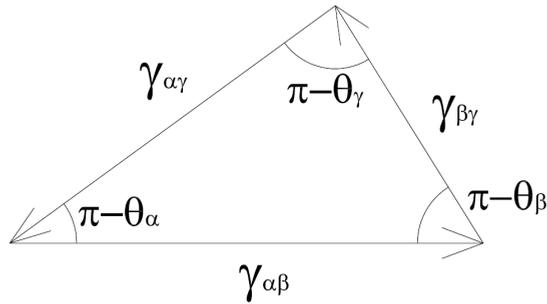


Fig. C4 - Il triangolo di Neumann relativo alla situazione mostrata in Fig. C3

LE INTERFACCIE PIANE

Consideriamo un sistema costituito da due fasi α e β , poste all'interno di un contenitore a sezione costante di area Σ , stratificate l'una sull'altra e separate da una fase di interfaccia σ che si estende nel piano della Fig. C5 da AB ad A'B'.

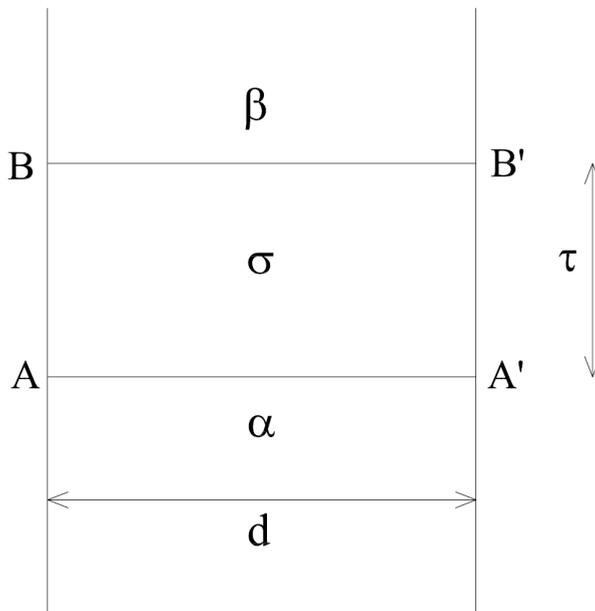


Fig. C5 - Interfaccia piana tra due fasi. Sono indicate la larghezza d e lo spessore τ della fase di interfaccia

Rappresentiamo l'interfaccia come uno strato sottile delimitato da due superfici piane e parallele AA' e BB' poste ad una distanza τ l'una dall'altra ai limiti rispettivamente della fase α e della fase β . La posizione di AA' e BB' è fino ad un certo punto arbitraria e soggetta alla sola condizione che le proprietà della fase α e della fase β siano costanti al di fuori del volume V^σ compreso tra AA' e BB'.

È comunque opportuno che le due superfici siano vicine al punto in cui i gradienti delle proprietà chimico-fisiche delle due fasi lungo una direzione che va da AA' a BB', cominciano ad essere diversi da zero.

Questo significa che tutta la transizione dalla fase α alla fase β è confinata nel volume della fase di interfaccia σ . È importante chiarire che non esistono due interfacce corrispondenti alle superfici AA' e BB': la fase di interfaccia σ è una sola, limitata da AA' e BB', con un volume $V^\sigma = \Sigma \tau$ dove Σ è l'area dell'interfaccia.

Se ignoriamo l'effetto della forza di gravità, in qualsiasi fase omogenea e isotropa la forza che agisce su ciascuna faccia di un elemento di superficie di area unitaria comunque orientato, è uguale alla pressione esterna P . Nella fase σ , fortemente non omogenea la pressione non è ovunque la stessa ed in particolare non è la stessa lungo due direzioni una parallela e l'altra perpendicolare all'interfaccia. Se scegliamo un piano parallelo ad AA' all'interno della fase σ , su questo piano si esercita la pressione P , se però prendiamo un piano perpendicolare ad AA' ed in questo piano delimitiamo un rettangolo di lato τ da AA' a BB' e di lato d lungo una direzione perpendicolare, la forza che si esercita perpendicolarmente a questo rettangolo è pari a $(P\tau - \gamma)d$ a causa dell'esistenza della tensione superficiale.

Vogliamo ora calcolare il lavoro reversibile compiuto dal sistema per portare lo spessore di σ da τ fino a $\tau + d\tau$ e la superficie da Σ a $\Sigma + d\Sigma$. Il risultato di queste operazioni sarà un incremento del volume da V^σ a $V^\sigma + dV^\sigma$ e pertanto il lavoro compiuto dal sistema contro la pressione esterna P , uguale a quella interna, sarà pari a PdV^σ . Poiché però sulla superficie perpendicolare al piano AA' agisce una forza per unità di lunghezza pari a $(P\tau - \gamma)$, l'incremento della superficie di σ , da Σ a $\Sigma + d\Sigma$, comporterà un

lavoro del sistema contro le forze esterne pari a $(P\tau - \gamma) d\Sigma$. Il risultato di queste operazioni sarà dunque una variazione dell'energia interna del sistema pari a:

$$dw = -PdV^\sigma + \gamma d\Sigma \quad (C8)$$

La (C8) risulta più chiara notando che questa equazione stabilisce che un aumento di volume della fase σ contro una pressione esterna P diminuisce l'energia del sistema esattamente come l'energia di un gas che si espande da V a $V + dV$ contro una pressione esterna P ; allo stesso tempo un aumento della superficie dell'interfaccia aumenta l'energia della fase σ .

Se oltre al lavoro meccanico sono possibili scambi di materia e di calore, il principio di conservazione dell'energia può essere scritto:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma - PdV^\sigma + \gamma d\Sigma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (C9)$$

Per le due fasi omogenee α e β varrà una relazione quale la (C9) senza il termine di energia di interfaccia.

Sommando la (C9) con le due relazioni analoghe scritte per le fasi α e β si ritrova la (C2) scritta per tutto il sistema. In definitiva, in un sistema multi-fasico per ogni grandezza estensiva Y vale la relazione

$$Y^{TOT} = Y^\alpha + Y^\beta + Y^\sigma \quad (C10)$$

dove Y^α , Y^β e Y^σ dipendono dalla posizione scelta per le superfici AA' e BB'.

È opportuno notare che all'equilibrio ogni variabile intensiva deve avere lo stesso valore in tutte le fasi del sistema:

$T^\sigma = T^\alpha = T^\beta$; $P^\sigma = P^\alpha = P^\beta$ (in quanto l'effetto della tensione superficiale viene considerato a parte nel termine $\gamma \Sigma$); $\mu_i^\sigma = \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$; ecc.. Anticipiamo però che le conclusioni appena raggiunte devono essere modificate in presenza di interfacce curve, come vedremo nel seguito.

Dal teorema di Eulero applicato alla (C9) si ottiene:

$$E^\sigma = TS^\sigma - PV^\sigma + \gamma \Sigma + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (C11)$$

Per la fase di interfaccia possiamo definire mediante le (A13), (A14) e (A15) le funzioni H (entalpia), A (energia libera di Helmholtz) e G (energia libera di Gibbs). Oltre alla funzione G definita dalla (A15) come $G = E + PV - TS$, viene definita anche una funzione \tilde{G} diversa da G solo nelle fasi di interfaccia ($\tilde{G}^\sigma \neq G^\sigma$)

$$\tilde{G}^\sigma = E^\sigma + PV^\sigma - TS^\sigma - \gamma \Sigma = \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (C12)$$

Si può notare che, nelle fasi di interfaccia la funzione \tilde{G} , analogamente a quanto avviene per G nelle fasi omogenee è uguale alla somma dei potenziali chimici dei componenti del sistema.

Quindi mentre per una fase omogenea $G^\alpha = \tilde{G}^\alpha$, per una fase di interfaccia a causa della presenza del termine $\gamma \Sigma$ abbiamo che $\tilde{G}^\sigma = \sum_i \mu_i n_i^\sigma \neq G^\sigma = \sum_i \mu_i n_i^\sigma + \gamma \Sigma$. Se si differenziano i due membri di destra della (C12) si ottengono due espressioni confrontando le quali si ricava un'equazione equivalente all'equazione di Gibbs-Duhem, valida per le fasi di interfaccia:

$$d\tilde{G}^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dP - \Sigma d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad \text{e:} \quad d\tilde{G}^\sigma = \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i ,$$

da cui:

$$S^\sigma dT - V^\sigma dP + \Sigma d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (C13)$$

La relazione (C13) può essere ottenuta anche a partire dalla definizione di G^σ . Se invece si opera su una fase omogenea con uno qualsiasi dei potenziali termodinamici G, \tilde{G}, H e A , si ottiene una relazione che coincide con l'equazione (A32):

$$S^\alpha dT - V^\alpha dP + \sum_i n_i^\alpha d\mu_i = 0$$

Se la (C13) viene divisa per l'area dell'interfaccia, e i rapporti S^σ/Σ e n_i^σ/Σ vengono indicati con la notazione $\overline{s^\sigma} = S^\sigma/\Sigma$; $\Gamma_i = n_i^\sigma/\Sigma$, tenendo conto che $V^\sigma = \Sigma\tau$, si ottiene

$$\overline{s^\sigma} dT - \tau dP + d\gamma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (C14)$$

Se il sistema è ad un solo componente la (C14) si scrive:

$$d\gamma = -\overline{s^\sigma} dT + \tau dP - \Gamma d\mu \quad (C15)$$

L'equazione (C14) è chiamata equazione di assorbimento di Gibbs e si applica alla composizione della fase di interfaccia nei sistemi a molti componenti.

Per un sistema bifasico ad un solo componente possiamo generalizzare l'equazione (A44) indicando con n^α il numero di grammolecole in fase α :

$Y = Y^\alpha + Y^\beta$; $Y^\alpha = n^\alpha y^\alpha$ (definizione di y^α , ma vedi anche oltre):

$$(dY^\alpha)_{T,P} = \left(\frac{\partial Y^\alpha}{\partial n^\alpha} \right)_{T,P} dn^\alpha.$$

Applicando il teorema di Eulero si deduce:

$$Y_{T,P}^\alpha = \left(\frac{\partial Y^\alpha}{\partial n^\alpha} \right)_{T,P} n^\alpha \text{ da cui un'altra definizione di } y^\alpha = \left(\frac{\partial Y^\alpha}{\partial n^\alpha} \right)_{T,P}.$$

Se il sistema è a molte componenti avremo:

$$Y^\alpha = \sum_i Y_i^\alpha = \sum_i n_i^\alpha \bar{Y}_i^\alpha; (dY^\alpha)_{T,P} = \sum_i \left(\frac{\partial Y^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_j^\alpha} dn_i^\alpha$$

e per il teorema di Eulero:

$$Y_{T,P}^\alpha = \sum_i \left(\frac{\partial Y^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_j^\alpha} n_i^\alpha \text{ da cui } \bar{Y}_i^\alpha = \left(\frac{\partial Y^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_j^\alpha}$$

Sappiamo anche che la condizione relativa alla costanza di T e P può essere rimossa come mostrato dalla (A39).

Le grandezze del tipo y^α sono chiamate grandezze molari e rappresentano il valore di Y associato ad una grammolecola del componente puro in fase α .

Le grandezze del tipo \bar{Y}_i^α sono una specializzazione relativamente alla fase α delle grandezze parziali molari e sono chiamate grandezze parziali molari in fase α .

Quanto alle grandezze estensive scritte con lettere minuscole sopralineate, ad esempio \bar{y}^σ , queste sono relative non ad una grammolecola di un componente bensì alla quantità di Y contenuta in un'area unitaria di interfaccia e quindi $\bar{y}^\sigma = Y^\sigma / \Sigma$.

Fa eccezione n_i^σ che denota il numero totale di grammolecole del componente i-esimo presente nella fase σ .

LA SUPERFICIE DI GIBBS

Il modello di interfaccia discusso fino ad ora consiste in una fase con elevati gradienti chimico-fisici avente volume finito V^σ , e spessore τ .

In alternativa a questo schema Gibbs ha introdotto un sistema modello nel quale la fase di interfaccia di spessore finito τ viene sostituita da una superficie geometrica Λ di spessore nullo, detta superficie di Gibbs, parallela alle due superfici AA' e BB' e posta in posizione intermedia tra le due.

Nel sistema modello le fasi α e β sono considerate perfettamente omogenee fino alla superficie di Gibbs la quale nonostante abbia spessore e volume nulli continua ad essere caratterizzata da una energia di interfaccia E^σ , un'entropia di interfaccia S^σ e così via per tutte le altre grandezze estensive escluso V^σ (Fig. C6).

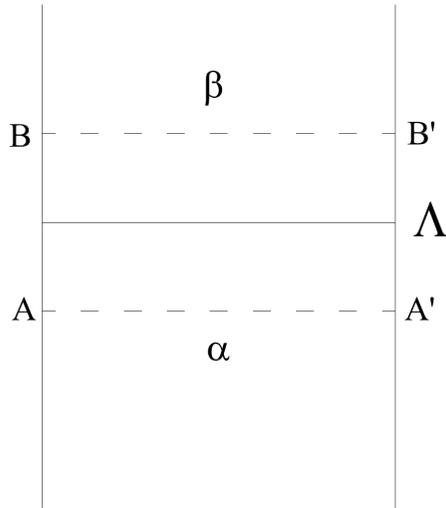


Fig. C6 - Nel modello di Gibbs la superficie Λ separa le due fasi omogenee α e β . Le due superfici AA' e BB' indicano i confini della fase σ nel modello della Fig. C5

Anche nel modello di Gibbs indicando con la lettera i il contributo dovuto al componente i -esimo, per ogni grandezza estensiva Y , escluso il volume, possiamo scrivere:

$$Y_i^\sigma = Y_i^{TOT} - Y_i^\alpha - Y_i^\beta \quad ; \quad Y_i^{\alpha(\beta)} = n_i^{\alpha(\beta)} \bar{Y}_i^{\alpha(\beta)} \quad (C16)$$

con le fasi omogenee α e β che si estendono fino alla superficie Λ .

Le grandezze estensive attribuite alla superficie di Gibbs sono chiamate grandezze superficiali di eccesso ed il loro valore dipende dalla posizione di questa superficie. È chiaro infatti che in genere risulta $\bar{Y}_i^\alpha \neq \bar{Y}_i^\beta$ cosicché il valore della somma $Y_i^\alpha + Y_i^\beta$ dipende dalla posizione della superficie di separazione tra α e β che a sua volta determina il valore di n_i^α e n_i^β . Vedremo nel seguito che nel caso di interfacce piane la superficie di Gibbs può essere collocata in una posizione arbitraria all'interno della fase di interfaccia senza che le proprietà dinamiche della fase σ vengano modificate, in particolare per quel che riguarda il valore della tensione superficiale. Anticipiamo che nel caso di interfacce curve se si vuole che il sistema modello sia equivalente dal punto di vista dinamico al sistema reale, la superficie di Gibbs deve essere posta in una posizione

particolare all'interno della fase σ , detta superficie di tensione. La superficie di tensione è quella superficie all'interno di σ in cui la tensione superficiale presenta un minimo. Pertanto nel caso di interfaccia curva l'equivalenza tra sistema modello e sistema reale si ha quando la superficie di Gibbs coincide con la superficie di tensione.

Nel caso di un'interfaccia piana γ non dipende dalla posizione della superficie di Gibbs, e quindi, la posizione della superficie di Gibbs viene scelta sulla base di altre considerazioni. Può addirittura avvenire che una scelta conveniente abbia come conseguenza che una o più grandezze estensive relative alla fase σ assuma valori negativi. Applicando queste considerazioni al numero di grammolecole del componente i -esimo presente sulla superficie di Gibbs si ottiene:

$$n_i^\sigma = n_i^{TOT} - n_i^\alpha - n_i^\beta = n_i^{TOT} - X_i^\alpha V^\alpha - X_i^\beta V^\beta \quad ; \quad X_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{V^\alpha}$$

dove n_i^α (n_i^β) è il numero di grammolecole del componente i -esimo in fase α (β). A sua volta n_i^α (n_i^β) è uguale al prodotto della concentrazione volumica di i in fase α (β), indicata con X_i^α (X_i^β), per il volume totale V^α (V^β) della fase omogenea α (β).

Posizionando in maniera opportuna la superficie di Gibbs possiamo variare V^α e V^β con la condizione $V^\alpha + V^\beta = cost$ in modo che risulti $n_i^\sigma = 0$.

In linea di principio nel caso di interfacce piane in cui la superficie di Gibbs non è vincolata ad una posizione particolare si può scegliere la sua posizione in modo da ottenere che la condizione $n_i^\sigma = 0$ sia soddisfatta per un componente qualsiasi. In genere si attribuisce l'indice 1 al componente maggioritario e successivamente si sceglie la posizione della superficie di Gibbs in modo da avere $n_1^\sigma = 0$.

Se il sistema ha un solo componente, scegliere la superficie di Gibbs in modo tale che risulti $n^\sigma = 0$ equivale a porre $\Gamma = 0$ cosicché, ricordando che $\tau = 0$, la (C15) si riduce

a $d\gamma = -\overline{s}^\sigma dT$ cioè:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\Sigma} = -\overline{s}^{\sigma} \quad (C17)$$

Naturalmente una volta scelta la posizione della superficie di Gibbs in modo tale da verificare la condizione $n_i^{\sigma} = 0$, per le altre grandezze estensive relative al componente i sarà in genere $Y_i^{\sigma} \neq 0$.

Se riprendiamo la (C14) scritta per il sistema modello (vale a dire con $\tau = 0$) assegnando l'indice l al componente che verifica la condizione $n_l^{\sigma} = 0$ ottenuta con una opportuna scelta della posizione della superficie di Gibbs, avremo:

$$d\gamma = -\overline{s}^{\sigma} dT - \sum_i' \Gamma_i d\mu_i \quad (C18)$$

dove \sum_i' significa che la somma inizia da $i=2$. La (C18) è la forma in cui nel sistema modello si scrive l'equazione di assorbimento di Gibbs per un sistema a molti componenti.

Consideriamo ora l'interfaccia tra due fasi fluide e immaginiamo di tracciare la superficie di Gibbs che separa le due fasi. Dalla definizione di tensione superficiale ricaviamo in analogia alla (C1):

$$\gamma = \left(\frac{\partial A^{\sigma}}{\partial \Sigma} \right)_{T, n_i^{\sigma}} = \left(\frac{\partial G^{\sigma}}{\partial \Sigma} \right)_{T, n_i^{\sigma}} \quad (C19)$$

Introducendo il rapporto $A^{\sigma}/\Sigma = \overline{a}^{\sigma}$ che rappresenta l'eccesso dell'energia libera di Helmholtz per unità di area di interfaccia e il rapporto $G^{\sigma}/\Sigma = \overline{g}^{\sigma}$ che rappresenta l'eccesso dell'energia libera di Gibbs per unità di area di interfaccia e sostituendo queste definizioni nella (C19), se si fa l'ipotesi che \overline{a}^{σ} e \overline{g}^{σ} dipendono dalla natura dell'interfaccia ma non dalla sua estensione (cioè non dipendono dal valore di Σ) avremo:

$$\gamma = \left(\frac{\partial(\overline{\Sigma a^\sigma})}{\partial \Sigma} \right)_{T, n_i^\sigma} = \overline{a^\sigma} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \overline{a^\sigma}}{\partial \Sigma} \right)_{T, n_i^\sigma} = 0 \quad (\text{C20})$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial(\overline{\Sigma g^\sigma})}{\partial \Sigma} \right)_{T, n_i^\sigma} = \overline{g^\sigma} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \overline{g^\sigma}}{\partial \Sigma} \right)_{T, n_i^\sigma} = 0 \quad (\text{C21})$$

L'ipotesi che l'energia libera di eccesso per unità di area non dipenda dalle dimensioni della superficie è certamente vera per un sistema ad un solo componente che comprende due fasi nessuna delle quali sia allo stato solido, il che equivale a dire che si tratta di un liquido puro in equilibrio con il proprio vapore.

In questo caso infatti ambedue le fasi sono isotrope, hanno la medesima composizione e di conseguenza la configurazione molecolare di un elemento di superficie è indipendente dalla dimensione e dall'orientamento della superficie.

Nel caso di una fase solida invece, a causa della sua anisotropia, risulta in genere impossibile mantenere invariata la configurazione intorno ad un atomo durante la deformazione necessaria per variare l'estensione della superficie, cosicché la tensione superficiale dipende dal valore di Σ . È inoltre da tenere presente che la configurazione atomica in un solido cambia a seconda dell'orientamento della superficie e che pertanto l'energia in eccesso associata ad una superficie non dipende solo dall'estensione della superficie stessa.

È possibile variare l'estensione di una interfaccia solido-liquido immergendo più o meno una lastra della fase solida nella fase liquida e quindi occorre verificare caso per caso come precedentemente accennato se l'area Σ può essere considerata una variabile indipendente cui associare una pressione generalizzata γ . Inoltre, mentre nel caso di un liquido è possibile osservare, come abbiamo già detto, l'esistenza di una forza che tende a contrarre la superficie, la verifica di questo fatto in un solido può avvenire solo indirettamente. La ridotta mobilità e l'anisotropia delle forze che agiscono in un solido sono tali che la tensione superficiale non può essere rappresentata da una forza per unità di lunghezza uguale in tutte le direzioni.

È invece possibile, come vedremo tra breve, rappresentare la tensione superficiale come l'eccesso di un nuovo potenziale termodinamico.

Per i sistemi bifasici liquido-vapore con un solo componente sostituendo la (C20) e la (C21) nella definizione di A^σ e G^σ si ottiene (ricordando che nel sistema modello: $\tau = 0$)

$$A^\sigma = E^\sigma - TS^\sigma = E^\sigma + T \left(\frac{\partial A^\sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma, n_i^\sigma}$$

da cui dividendo per l'area Σ :

$$\overline{a}^\sigma = \overline{e}^\sigma + T \left(\frac{\partial \overline{a}^\sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma, n_i^\sigma} \quad \text{ovvero:}$$

$$\overline{e}^\sigma = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\Sigma, n^\sigma} \quad (\text{C22})$$

Allo stesso modo:

$$G^\sigma = H^\sigma - TS^\sigma = H^\sigma + T \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma, n_i^\sigma} \quad \text{da cui}$$

$$\overline{g}^\sigma = \overline{h}^\sigma + T \left(\frac{\partial \overline{g}^\sigma}{\partial T} \right)_{\Sigma, n_i^\sigma} \quad \text{ovvero:}$$

$$\overline{h}^\sigma = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\Sigma, n^\sigma} \quad (\text{C23})$$

Le espressioni (C22) e (C23) per \overline{e}^σ e \overline{h}^σ sono valide come già detto per un sistema modello liquido-vapore con un solo componente e permettono di mettere in relazione γ e

$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\Sigma, n^\sigma}$ con l'energia e l'entalpia associate alla formazione di un'area unitaria di interfaccia.

In particolare $\overline{e^\sigma}$ è l'energia di eccesso per area unitaria di superficie di interfaccia e, nel sistema modello, è uguale ad $\overline{h^\sigma}$; γ è l'energia necessaria per la formazione di un'area

unitaria di interfaccia e quindi il termine $-T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\Sigma,n^\sigma}$ poiché è il prodotto della

temperatura per l'entropia di un'area unitaria di interfaccia, rappresenta il calore assorbito per un incremento unitario della superficie di interfaccia a temperatura costante ed è chiamato talvolta il calore di estensione della superficie. Sperimentalmente si osserva che

$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_\Sigma$ per un liquido è < 0 cosicché il calore di estensione è positivo.

(Non deve meravigliare che in un processo a temperatura costante figuri una derivata rispetto alla temperatura. Questa derivata infatti è una funzione della temperatura che, poiché il processo avviene a temperatura costante, va calcolata alla temperatura cui si svolge il processo).

Per ricavare ulteriori proprietà dalla tensione superficiale è utile introdurre una nuova funzione di stato, vale a dire il potenziale Ω detto anche potenziale di Landau. La definizione di Ω valida per una fase qualsiasi è:

$$\Omega = A - \tilde{G} = A - \sum_i \mu_i n_i \quad (C24)$$

Per una fase omogenea, ad esempio la fase α , poiché è $\tilde{G}^\alpha = G^\alpha$ si ottiene

$$\Omega^\alpha = A^\alpha - G^\alpha = -P^\alpha V^\alpha \quad (C25)$$

Applicando la (C16) ad un sistema a molti componenti costituito da due fasi omogenee α e β e da un'interfaccia σ che descriviamo mediante una superficie di Gibbs possiamo scrivere:

$\Omega^\sigma = \Omega^{TOT} - \Omega^\alpha - \Omega^\beta$ e quindi:

$$\begin{aligned} \Omega^\sigma &= \left(A - \sum_i \mu_i n_i\right)^{TOT} + P^\alpha V^\alpha + P^\beta V^\beta = (E - TS)^{TOT} - \left(\sum_i \mu_i n_i\right)^{TOT} + P^\alpha V^\alpha + P^\beta V^\beta = \\ &= \left(-PV + \gamma \Sigma + \sum_i \mu_i n_i\right)^{TOT} - \sum_i \mu_i n_i^{TOT} + P^\alpha V^\alpha + P^\beta V^\beta = \gamma \Sigma \end{aligned}$$

Combinando questo risultato con la definizione (C24) si ha:

$$\Omega^\sigma = A^\sigma - \sum_i \mu_i n_i^\sigma = \gamma \Sigma \text{ cioè:}$$

$$\gamma = \frac{\Omega^\sigma}{\Sigma} = \frac{A^\sigma}{\Sigma} - \frac{\left(\sum_i \mu_i n_i^\sigma\right)}{\Sigma} = \overline{a^\sigma} - \sum_i \Gamma_i \mu_i \quad (\text{C26})$$

e quindi in conseguenza della (C26) si vede che γ rappresenta il valore di eccesso dal potenziale Ω per unità di area di interfaccia.

Nel caso di interfacce tra fasi solide la definizione (C1) non si applica in quanto come già accennato, tra le variabili che descrivono un solido vanno comprese quelle che specificano lo stato di stress locale quali ad esempio le componenti punto per punto del tensore di stress. Queste difficoltà vengono evitate definendo la tensione superficiale mediante quantità integrali come quelle che figurano nella (C26).

Per un sistema ad un solo componente la (C26) diventa:

$$\gamma = \overline{a^\sigma} - \Gamma \mu \quad (\text{C27})$$

Poiché Γ e $\overline{a^\sigma}$ sono stati definiti rispetto ad una superficie di Gibbs scelta arbitrariamente, il loro valore dipenderà da questa scelta. Al contrario, γ definito dalla (C1) ha un valore ben definito per ogni particolare interfaccia cosicché in generale la tensione superficiale γ e l'eccesso di energia libera per unità di superficie $\overline{a^\sigma}$ non sono uguali come risulta anche dalla (C27).

Tuttavia per un sistema ad un solo componente è possibile scegliere la posizione della superficie di Gibbs in modo tale che sia $\Gamma = 0$. In questo caso la tensione superficiale e l'energia libera di eccesso per unità di superficie vengono a coincidere.

Notiamo infine che l'affermazione che talvolta si incontra nella letteratura, che in un sistema ad un solo componente la (C20) e la (C21) sono vere in quanto l'attività di una fase pura è uguale ad uno e quindi μ è uguale a zero, è errata. Infatti, se l'attività è uguale ad uno vale la relazione $\mu = \mu^0$ (stato di riferimento) ma μ^0 non può essere preso identicamente nullo per qualsiasi valore di temperatura o di pressione.

LE INTERFACCE CURVE

In molti casi la superficie di separazione tra due fasi non è piana bensì curva, come ad esempio in tutti i fenomeni in cui si forma un menisco. In queste condizioni è possibile mostrare che l'energia dell'interfaccia dipende anche dalla sua geometria e più precisamente dal valore di due parametri detti raggi di curvatura principali della superficie che separa le due fasi.

È anche possibile mostrare come faremo nel seguito che se lo spessore della fase di interfaccia è piccolo rispetto ai due raggi di curvatura, il valore della tensione superficiale è sostanzialmente indipendente dal valore dei raggi di curvatura dell'interfaccia. Considerazioni analoghe possono essere fatte se la fase di interfaccia viene sostituita dal sistema modello cioè dalla superficie di Gibbs.

Nella discussione che segue non verrà preso in esame il caso generale di interfacce curve che richiedono la conoscenza di due parametri, ma ci si limiterà al caso semplice in cui l'interfaccia sia costituita da una superficie sferica o da un segmento sferico, cioè da quella parte della superficie di una sfera che si ottiene intersecandola con un piano.

Con riferimento alla Fig. C7, consideriamo un punto O situato su un'interfaccia curva con raggio di curvatura R costante su tutta la superficie e supponiamo che lo spessore dell'interfaccia sia piccolo rispetto ad R cosicché R è con buona approssimazione una quantità ben definita.

Facendo centro in O disegniamo sulla superficie di interfaccia un cerchio di raggio ρ . Affinché la calotta così definita sia in equilibrio deve essere nulla la somma delle forze esterne che agiscono su di essa.

Le forze esterne sono la pressione P^α che agisce sulla faccia concava della calotta, la pressione P^β che agisce sulla faccia convessa e la forza indicata con γ in Fig. C7, che agisce sul bordo della calotta, e che rappresenta perciò la trazione, uguale ed opposta alla tensione superficiale, esercitata sulla calotta da quella parte dell'interfaccia che si trova all'esterno rispetto alla calotta.

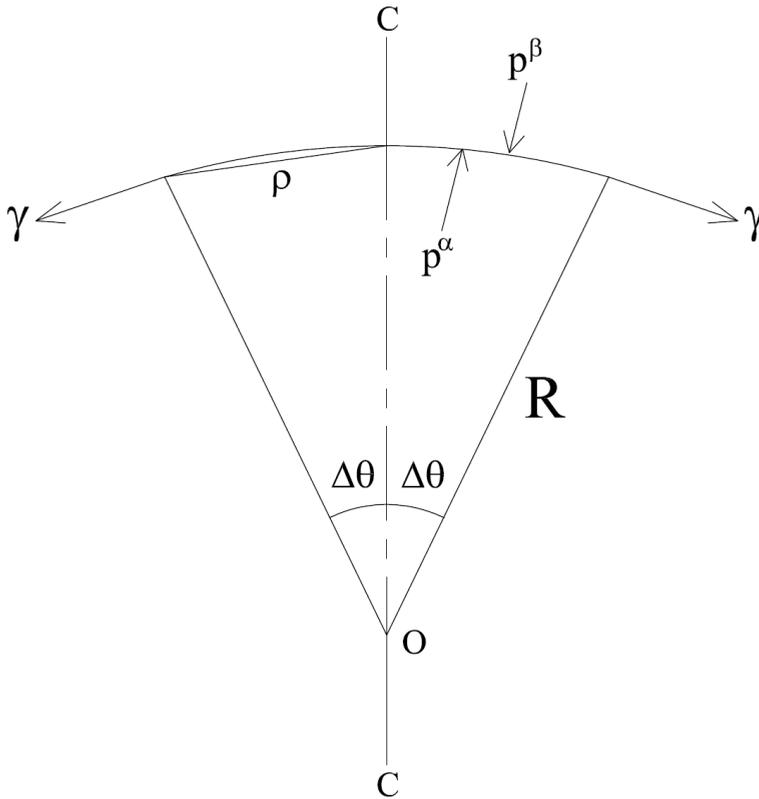


Fig. C7 - Le forze esterne che agiscono su una calotta di raggio ρ facente parte di un'interfaccia sferica

L'esistenza della trazione sul bordo della calotta comporta che la pressione che si esercita sulle due facce della calotta non possa essere la stessa. Infatti se sulle due facce della superficie di Gibbs che rappresenta l'interfaccia agiscono le pressioni P^α e P^β , l'equilibrio del sistema richiede che la forza risultante dalla differenza di pressione sulle due facce sia compensata dalla trazione sul bordo. Proiettando le forze dovute alla pressione ed alla trazione che si esercita sulla calotta sull'asse CC, per valori di $\Delta\theta \ll 1$ (e quindi ponendo $\cos \Delta\theta \approx 1$ e $\sin \Delta\theta \approx \Delta\theta$), si ottiene:

$$\rho = R\Delta\theta \quad ; \quad (P^\alpha - P^\beta)\pi R^2(\Delta\theta)^2 = \gamma 2\pi R(\Delta\theta)^2 \quad \text{cioè:}$$

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{C28})$$

L'equazione (C28) conosciuta come formula di Laplace sostituisce nel caso di interfacce sferiche la condizione che la pressione sia la stessa in tutte le fasi del sistema, ricavata a suo tempo senza prendere in esame la possibilità dell'esistenza di interfacce curve. La formula di Laplace, può essere dedotta anche con ragionamenti di tipo termodinamico, considerando le condizioni di equilibrio di un sistema contenente un'interfaccia consistente in una superficie di Gibbs a forma di segmento sferico. Il raggio R del segmento sferico è definito entro un intervallo di valori dato dallo spessore dell'interfaccia che supponiamo diverso da zero, anche se piccolo rispetto ad R . Se immaginiamo di effettuare uno spostamento virtuale infinitesimo della superficie di Gibbs mantenendo costante la temperatura ed il volume totale senza aggiungere materiale dall'esterno e rimanendo all'interno dello spessore dell'interfaccia, così da realizzare una trasformazione reversibile isoterma, il valore dell'energia libera rimarrà stazionario. Sarà quindi:

$$dA = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma d\Sigma = 0 \quad \text{con le condizioni: } dV^\alpha + dV^\beta = 0; T = \text{cost.}$$

Se lo spostamento della superficie di Gibbs consiste nel muovere ogni punto P del segmento sferico di una quantità dR lungo il raggio vettore \underline{R} che va dal centro della sfera al punto P , avremo:

$$dV^\alpha = -dV^\beta \approx d \left[\pi R^3 \frac{(\Delta g)^2}{3} \right] = \pi R^2 (\Delta g)^2 dR; \quad d\Sigma \cong d \left[\pi R^2 (\Delta g)^2 \right] = 2\pi R (\Delta g)^2 dR$$

Per confronto si ottiene $(P^\alpha - P^\beta) = \frac{2\gamma}{R}$.

La formula di Laplace trascura lo spessore finito dell'interfaccia curva e quindi è una formula approssimata; in ogni caso se il raggio R diventa sempre più grande così che l'interfaccia curva tende a diventare un'interfaccia piana, la differenza $(P^\alpha - P^\beta)$ tende a zero comunque si scelga la posizione di R all'interno della fase σ .

A titolo di completezza va detto che nell'espressione dell'energia di interfaccia che compare nelle relazioni (C2) e (C3) andrebbe aggiunto un termine che tiene conto della geometria delle superfici e cioè dei due raggi di curvatura principali cui abbiamo fatto cenno in precedenza.

Nella pratica corrente si fa l'ipotesi che i due raggi di curvatura rimangano uguali a sè stessi durante le trasformazioni così da permettere di ignorare il loro contributo all'energia dell'interfaccia.

Fatta questa premessa, consideriamo una trasformazione reversibile infinitesima che fornisce energia sotto forma di calore ad una interfaccia di spessore nullo e che allo stesso tempo ne aumenta la superficie Σ senza apporto di materiale dall'esterno. Tralasciando per semplicità di contrassegnare con la lettera σ le grandezze estensive nelle formule che seguono, tutte relative alla fase di interfaccia, avremo: $dE = TdS + \gamma d\Sigma$ e quindi

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Sigma}\right)_S = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial S}\right)_\Sigma.$$

Indicando con $c_\Sigma dT$ la quantità di calore fornita all'interfaccia dove

c_Σ è la capacità termica dell'interfaccia a Σ costante, sarà: $dS = c_\Sigma \frac{dT}{T}$ e quindi

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \Sigma}\right)_S = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\Sigma \frac{T}{c_\Sigma}.$$

Poiché sperimentalmente si osserva che $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\Sigma < 0$, anche $\left(\frac{\partial T}{\partial \Sigma}\right)_S < 0$ e quindi un

aumento della superficie dell'interfaccia senza somministrazione di calore provoca una diminuzione della sua temperatura. Per il potenziale A possiamo scrivere :

$$dA = -SdT + \gamma d\Sigma \text{ da cui } \left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\Sigma > 0 \text{ e quindi ad un aumento dell'area di}$$

interfaccia a temperatura costante corrisponde un aumento dell'entropia dell' interfaccia.

Consideriamo ora un sistema liquido-vapore ad un solo componente per il quale sia $\Gamma = 0$ e aumentiamo reversibilmente l'area di interfaccia di una quantità $d\Sigma$ a temperatura costante. Sarà $dA_T = \gamma d\Sigma$, $dE_T = dA_T + TdS$ e dalla (C17):

$$\Sigma \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\Sigma = -S \quad \text{vale a dire:} \quad dS = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\Sigma d\Sigma.$$

Sostituendo avremo: $dE_T = \left[\gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_\Sigma \right] d\Sigma$. Questa relazione permette di calcolare

l'aumento dell'energia interna dell'interfaccia liquido-vapore causato da un aumento della superficie dell'interfaccia a temperatura costante.

Se all'interfaccia viene fornita una quantità di calore $c_\Sigma dT$ che ne innalza la temperatura di dT ed allo stesso tempo si incrementa l'area di interfaccia di una quantità $d\Sigma$, potremo scrivere:

$$dE = c_\Sigma dT + \left(\gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_\Sigma \right) d\Sigma \quad \text{e quindi:}$$

$$\left(\frac{\partial c_\Sigma}{\partial \Sigma} \right)_T = \left\{ \frac{\partial \left[\gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_\Sigma \right]}{\partial T} \right\}_\Sigma = -T \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} \right)_\Sigma$$

Poiché risulta sperimentalmente che γ è una funzione approssimativamente lineare della

temperatura, $\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} \right)_\Sigma \cong 0$ e pertanto anche $\left(\frac{\partial c_\Sigma}{\partial \Sigma} \right)_T$ risulta $\cong 0$. Arriviamo così

all'importante risultato che nei sistemi liquido-vapore la capacità termica dell'interfaccia è pressochè indipendente dalla propria area.

Riprendendo la descrizione di un'interfaccia mediante una fase σ di volume $V^\sigma \neq 0$, supponiamo di aumentare il volume V^σ e l'area di interfaccia Σ di quantità infinitesime, tenendo costante la temperatura e la composizione chimica. In queste condizioni:

$$dA^\sigma = -PdV^\sigma + \gamma d\Sigma \quad \text{da cui si ricava} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \Sigma} \right)_V = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V^\sigma} \right)_\Sigma$$

Se il sistema contiene un solo componente suddiviso tra due fasi una liquida e l'altra gassosa, sappiamo che la tensione superficiale non dipende dalle dimensioni dell'interfaccia e quindi

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V^\sigma} \right)_\Sigma = 0. \quad \text{Di conseguenza sarà anche} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \Sigma} \right)_V = 0.$$

Come applicazione di quanto visto fino ad ora supponiamo di essere in presenza di una nebbia, cioè di una fase liquida formata da un gran numero di goccioline disperse all'interno di una fase gassosa. La pressione all'interno di ciascuna gocciolina sarà maggiore della pressione esterna di una quantità variabile, funzione del raggio di ciascuna gocciolina, secondo quanto stabilito dalla formula di Laplace.

Si noti che un simile sistema non è in equilibrio in quanto la pressione del vapore è più o meno la stessa in tutto il volume del sistema a prescindere dal raggio delle goccioline cui si trova vicino.

Se invece la fase liquida si presenta come uno strato sottile a forma sferica di raggio R che racchiude al suo interno la stessa fase gassosa in cui è immersa la sfera (caso della bolla di sapone) ci sarà una differenza pari a $\frac{2\gamma}{R}$ tra la pressione esterna e la pressione

all'interno del film liquido ed un'ulteriore differenza ancora pari a $\frac{2\gamma}{R}$ tra la pressione all'interno del film liquido e quella all'interno della bolla. Trascurando la differenza tra raggio esterno e raggio interno del film liquido si ottiene quindi una differenza di pressione pari a $\frac{4\gamma}{R}$ tra la pressione all'esterno e quella all'interno di una bolla.

Una importante caratteristica del sistema modello di Gibbs è che se si tiene conto dello spessore dell'interfaccia fisica per posizionare la superficie di Gibbs, la posizione di questa superficie determina il valore della tensione superficiale. Inoltre, una analisi più accurata della fase di interfaccia mostra che la formula di Laplace vale per una scelta particolare della posizione della superficie di Gibbs e quindi corrisponde ad un valore ben definito di R .

Per giustificare queste affermazioni consideriamo un sistema bifasico nel quale sia presente una interfaccia σ di spessore finito che separa le due fasi omogenee α e β . Supponiamo che l'interfaccia abbia la forma di una sfera e che in conseguenza dell'esistenza di questa interfaccia la pressione nelle due fasi omogenee abbia valori P^α e P^β . Immaginiamo ora di descrivere questa interfaccia mediante una superficie di Gibbs di raggio R posizionata all'interno della fase di interfaccia e concentrica con essa.

Scrivendo la (C11) per le tre fasi α , β e per la superficie di Gibbs, e sommando si ottiene una relazione che possiamo considerare la definizione di γ nel sistema modello:

$$E^{TOT} = TS^{TOT} + \sum_i \mu_i n_i^{TOT} - P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \gamma \Sigma \quad \text{cioè:}$$

$$E^{TOT} - TS^{TOT} - \sum_i \mu_i n_i^{TOT} + P^\beta V^{TOT} = (P^\beta - P^\alpha) V^\alpha + \gamma \Sigma \quad (C29)$$

Poiché il membro di sinistra della (C29) non dipende dal punto all'interno della fase σ in cui si posiziona la superficie di Gibbs, anche il membro di destra dovrà essere invariante rispetto a questa scelta. A questo proposito notiamo che mentre il volume V^α dipende dalla posizione della superficie di Gibbs, la differenza $(P^\alpha - P^\beta)$ è una proprietà del sistema fisico che non dipende dalla posizione di una superficie ideale che esiste solo in un sistema modello. Quindi la condizione di invarianza che nel caso generale si scrive:

$$\frac{d \left[(P^\alpha - P^\beta) \frac{4}{3} \pi R^3 - 4\pi\gamma R^2 \right]}{dR} = 0 \quad (C30)$$

nel caso specifico, per quanto abbiamo appena detto diventa:

$$(P^\alpha - P^\beta) - \frac{d\gamma}{dR} = \frac{2\gamma}{R} \quad (C31)$$

Se indichiamo con r_m il valore di R per il quale si ha:

$$\left(\frac{d\gamma}{dR} \right)_{R=r_m} = 0 \quad \text{ne consegue che:}$$

$$(P^\alpha - P^\beta) = 2 \frac{\gamma_m}{r_m} \quad (C32)$$

dove γ_m è il valore di γ quando $R = r_m$. La superficie di Gibbs con raggio $R = r_m$ viene chiamata superficie di tensione. La conclusione di questo ragionamento è che nel sistema modello la formula di Laplace è esatta solo quando la superficie geometrica che separa le

due fasi coincide con la superficie di tensione. Vogliamo ora mostrare che esiste effettivamente un valore r_m per il quale vale la (C32). A questo scopo scriviamo la (C30) nella forma:

$$4\pi R^2\gamma - \frac{4}{3}\pi R^3(P^\alpha - P^\beta) = cost \quad (C33)$$

e per la costante utilizziamo il valore:

$$cost = 4\pi r_m^2\gamma_m - \frac{4}{3}\pi r_m^3(P^\alpha - P^\beta) \quad (C34)$$

Mettendo insieme la (C32), (C33) e (C34) si ottiene:

$$R^2\gamma - \frac{2}{3}R^3\frac{\gamma_m}{r_m} = \gamma_m r_m^2 - \frac{2}{3}r_m^2\gamma_m \quad \text{da cui}$$

$$\frac{\gamma}{\gamma_m} = \frac{2}{3}\frac{R}{r_m} + \frac{1}{3}\frac{r_m^2}{R^2} \quad (C35)$$

La (C35) mostra che il rapporto $\frac{\gamma}{\gamma_m}$ è sempre ≥ 1 e che γ assume il valore γ_m se

$R = r_m$, cosicché γ_m è il valore minimo assunto da γ in funzione di R .

Vogliamo ora mostrare, sia pure nel caso più semplice possibile cioè in un sistema bifasico con un solo componente, che nel caso di una interfaccia piana la tensione superficiale non dipende dalla posizione della superficie di Gibbs.

A questo scopo scriviamo la (C15) per il sistema modello per una trasformazione infinitesima a temperatura costante:

$$d\gamma = -\Gamma d\mu \quad (C36)$$

Scriviamo anche l'equazione di Gibbs-Duhem a temperatura costante, per le due fasi α e β :

$$V^\alpha dP^\alpha = n^\alpha d\mu \quad ; \quad V^\beta dP^\beta = n^\beta d\mu \quad (C37)$$

Confrontando la (C36) con la (C37) e ricordando la definizione di X^α come rapporto tra il numero di grammolecole in fase α ed il volume della fase α si può scrivere:

$$d\mu = -\frac{1}{\Gamma} d\gamma = dP^\alpha \left(\frac{n^\alpha}{V^\alpha} \right)^{-1} = dP^\beta \left(\frac{n^\beta}{V^\beta} \right)^{-1}$$

e quindi

$$\frac{dP^\alpha}{X^\alpha} = \frac{dP^\beta}{X^\beta} = \frac{dP^\alpha - dP^\beta}{X^\alpha - X^\beta} = d\mu. \text{ Di conseguenza:}$$

$$d\gamma = -\Gamma \frac{d(P^\alpha - P^\beta)}{X^\alpha - X^\beta} \quad (C38)$$

Dalla (C38) si deduce che mantenendo finita la differenza tra X^α e X^β , $d\gamma$ tende a zero quando P^α tende a P^β . Quindi, tornando alla (C31), quando P^α tende a P^β , come abbiamo appena visto anche $d\gamma$ tende a zero, cosicché il membro di sinistra della (C31)

tende a zero. Di conseguenza anche il membro di destra cioè $\frac{2\gamma}{R}$ deve tendere a zero il

che richiede che R aumenti indefinitamente.

In altre parole quando l'interfaccia approssima sempre più da vicino una superficie piana il valore di γ dipende sempre più debolmente dal valore di R cioè dalla posizione della superficie di Gibbs all'interno della fase σ .

Il metodo più semplice per misurare il valore della tensione superficiale di un liquido è mostrato schematicamente in Fig. C8 ed utilizza un capillare di raggio interno r immerso in un recipiente molto più grande contenente la fase liquida il cui pelo libero definisce la quota zero.

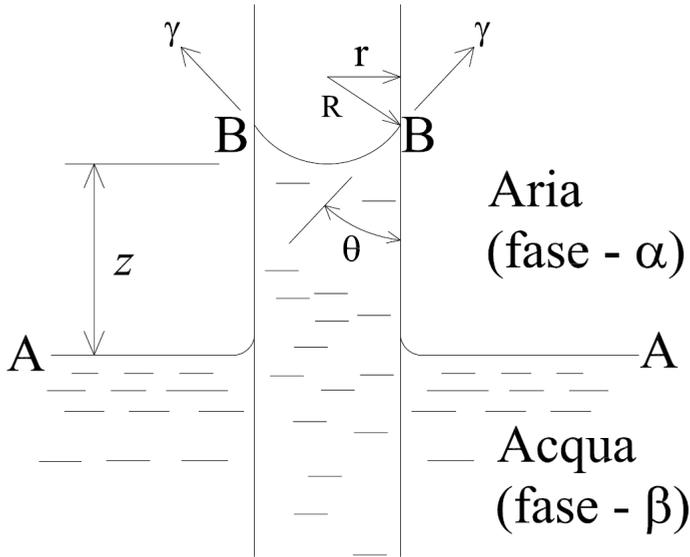


Fig. C8 - Arrangiamento schematico di un capillare e di un bicchiere per la misura della tensione superficiale di un liquido

Quello che si osserva è la risalita del liquido nel capillare fino alla quota z con la formazione di un menisco avente all'incirca la forma di un segmento sferico raccordato con la parete del capillare ad un angolo ϑ cosicché il menisco ha un raggio di curvatura circa uguale a $\frac{r}{\cos \vartheta}$. La differenza di pressione tra il liquido al pelo libero del recipiente ed il liquido nel capillare ad una quota z sopra il pelo libero è uguale a $(\rho_l - \rho_v)gz$ dove ρ_l e ρ_v sono le densità del liquido e del vapore e g è l'accelerazione di gravità. Questa differenza di quota deve essere bilanciata dalla componente verticale della tensione superficiale. Tenendo conto della geometria del sistema sarà:

$$2\pi r \gamma \cos \vartheta = \pi r^2 (\rho_l - \rho_v) g z, \text{ da cui}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} (\rho_l - \rho_v) g z \frac{r}{\cos \vartheta}$$

Le considerazioni svolte fino ad ora hanno riguardato essenzialmente le interfacce tra fasi fluide. In questi sistemi la tensione superficiale agisce come una specie di membrana elastica che se non contrastata tende a contrarsi diminuendo l'energia del sistema di cui fa

parte. Questo modello richiede un'elevata mobilità molecolare per ottenere una diminuzione dell'energia totale attraverso una diminuzione dell'area di interfaccia. Nel caso di un solido, tranne che a temperature vicine a quella di fusione, la mobilità a livello microscopico risulta notevolmente ridotta e la definizione della tensione superficiale come una forza di tipo elastico risulta di difficile applicazione.

Piuttosto, se il solido non è sottoposto ad un campo di stress, può risultare conveniente

utilizzare la definizione (C1) cioè: $\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial \Sigma} \right)_{S, V, n_i}$.

Sfortunatamente, l'esistenza dell'anisotropia nei solidi cristallini influenza il comportamento di γ che diventa dipendente dall'orientazione dell'interfaccia rispetto alla terna di vettori che definiscono la cella elementare e quindi non può più essere considerata una variabile indipendente.

LA CURVATURA DELL'INTERFACCIA E IL POTENZIALE CHIMICO

Abbiamo visto che la presenza di un'interfaccia, specie se curva, introduce delle forze aggiuntive rispetto alle forze esterne, con rilevanti effetti sull'energia e sulle altre proprietà chimico-fisiche del sistema. Un importante effetto della curvatura è quello di modificare la regola delle fasi di Gibbs che definisce la varianza di un sistema, cioè il numero dei gradi di libertà. Per un sistema che comprende c componenti cioè c specie chimiche diverse suddivise fra f fasi omogenee la varianza è uguale a $c + 2 - f$.

Questo risultato si ottiene considerando che il sistema è descritto da $c+2$ variabili e più precisamente dai potenziali chimici dei c componenti cui vanno aggiunte pressione e temperatura, che debbono verificare f condizioni, una per ciascuna fase, rappresentata dall'equazione di Gibbs-Duhem. Quanto alle fasi di interfaccia è possibile scrivere per ciascuna di esse l'equazione di assorbimento di Gibbs così che per ciascuna interfaccia resta definito il valore della tensione superficiale.

Questa regola permane immutata se l'interfaccia è piana mentre se l'interfaccia è curva la formula di Laplace introduce una nuova variabile indipendente, la curvatura dell'interfaccia. Infatti la condizione $P^\alpha = P^\beta$ se α e β sono due fasi a contatto, viene

sostituita da $P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{r}$ nel caso di una interfaccia curva cosicché il valore di r è un nuovo grado di libertà. Vogliamo ora esaminare le conseguenze della curvatura dell'interfaccia per quel che riguarda il potenziale chimico dei componenti di un sistema. Al fine di ricavare questa relazione nel caso più semplice possibile, immaginiamo un sistema costituito da un solo componente presente in due fasi, una liquida e l'altra gassosa separate da un'interfaccia piana e contenute nello stesso recipiente nel quale sia mantenuta una temperatura uniforme. Supponiamo inoltre che disperso nella fase vapore ci sia un piccolo numero di goccioline di liquido con un volume totale trascurabile rispetto a quello sia della fase gassosa che della fase liquida "bulk". Vogliamo mostrare che il potenziale chimico del liquido bulk μ_L e quello delle goccioline $\tilde{\mu}_L$ sono diversi. Per calcolare questa differenza ammettiamo che il raggio delle goccioline non sia troppo piccolo cosicché la differenza di tensione di vapore tra bulk e goccioline non sia troppo grande. In queste condizioni la pressione della fase vapore sarà molto vicina alla tensione di vapore del liquido bulk a quella temperatura mentre su tempi non troppo lunghi le proprietà chimico-fisiche delle goccioline saranno approssimativamente costanti (regime quasi-stazionario). In conseguenza di quanto detto se la pressione della fase gassosa è P_G anche la pressione nel liquido bulk sarà pressochè uguale a P_G mentre la pressione \tilde{P}_L nelle goccioline sarà maggiore di P_G secondo quanto stabilito dalla formula di Laplace:

$$\tilde{p}_L - p_G \cong \tilde{p}_L - p_L = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{C39})$$

Se ora immaginiamo di trasferire Δn grammomolecole della fase liquida "bulk" alle goccioline di raggio compreso tra r e $r + dr$, a temperatura costante, dall'equazione di Gibbs-Duhem applicata al volume ΔV della fase liquida trasferita, otteniamo: $\Delta V dP = \Delta n d\mu$. Indicando con v_L il volume molare del liquido sarà: $\Delta V = \Delta n v_L$ e quindi $d\mu = v_L \Delta P$. Trascurando la dipendenza di v_L dalla pressione, per variazioni finite di pressione avremo: $\Delta\mu = v_L \Delta P$ cioè

$$\tilde{\mu}_L - \mu_L = v_L (\tilde{p}_L - p_L) \approx v_L \frac{2\gamma}{r}$$

Ricordando che μ_L e $\tilde{\mu}_L$ sono i potenziali chimici del liquido bulk e del liquido in gocce possiamo scrivere:

$$\mu_L = \mu_L^\circ + RT \ln f_L \quad ; \quad \tilde{\mu}_L = \mu_L^\circ + RT \ln \tilde{f}_L$$

dove μ_L° è il potenziale chimico del liquido nello stato standard e f_L e \tilde{f}_L sono le fugacità del liquido bulk e del liquido in gocce di raggio r . Di conseguenza:

$$(\tilde{\mu}_L - \mu_L) = RT \ln \left(\frac{\tilde{f}_L}{f_L} \right) = \frac{2\gamma v_L}{r} \tag{C40}$$

Vogliamo notare che tutto il ragionamento svolto fino ad ora riguarda un sistema fuori dall'equilibrio cui però sono state applicate le condizioni di equilibrio supponendo che lo scostamento dall'equilibrio fosse piccolo e che il sistema evolvesse molto lentamente.

In particolare abbiamo supposto che la pressione della fase vapore fosse uguale alla tensione di vapore del liquido bulk a quella temperatura e che pertanto la presenza delle goccioline non alterasse sensibilmente la pressione della fase vapore. Per analizzare più a fondo il problema occorre considerare due sistemi distinti alla stessa temperatura entrambi contenenti ambedue le fasi in condizioni di effettivo equilibrio. Il primo sistema è costituito da liquido bulk e vapore separati da un'interfaccia piana; le grandezze caratteristiche di questo sistema saranno contraddistinte dal segno ('). Pertanto avremo:

$\mu'_L, \mu'_G, P'_L, P'_G, v'_L$, con ovvio significato dei simboli; il secondo sistema formato anche esso dallo stesso liquido in equilibrio con la fase vapore contiene al suo interno un'interfaccia sferica di raggio r che racchiude la fase liquida. Questo secondo sistema sarà contraddistinto dal segno (' ').

Cominciamo col notare che poiché i due sistemi sono separati, in generale sarà $P_G' \neq P_G''$, cioè che la tensione di vapore di un liquido in contatto con le fase gassosa attraverso un'interfaccia piana sarà diversa (alla stessa temperatura) dalla tensione di vapore della stesso liquido racchiuso da un'interfaccia curva.

Scrivendo:

$$\begin{aligned} \mu_L' &= \mu_G' & ; & & P_L' &= P_G' & \text{per il sistema (')}; \\ \mu_L'' &= \mu_G'' & ; & & P_L'' &= P_G'' + \frac{2\gamma}{r} & \text{per il sistema (' ') si ottiene:} \\ \Delta\mu_L &= \mu_L'' - \mu_L' = \Delta\mu_G = \mu_G'' - \mu_G' = \Delta\mu & & & & & \text{(C41)} \end{aligned}$$

Definiamo $\Delta P_G = P_G'' - P_G'$, $\Delta P_L = P_L'' - P_L'$ e scriviamo:

$$\begin{aligned} d\mu_L &= \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial P} \right)_T dP_L = v_L dP_L & ; & & \text{e quindi:} \\ \Delta\mu_L &= \int_{P_L'}^{P_L''} \left(\frac{\partial \mu_L}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P_L'}^{P_L''} v_L dP \approx v_L (P_L'' - P_L') = v_L \Delta P_L & & & \text{(C42)} \end{aligned}$$

assumendo come al solito che v_L non dipenda in maniera significativa dalla pressione del liquido. D'altra parte:

$$\begin{aligned} P_G'' + \frac{2\gamma}{r} &= P_L'' & ; & & P_G' &= P_L' & \text{e quindi} \\ \Delta P_L &= \Delta P_G + \frac{2\gamma}{r} & & & & & \text{(C43)} \end{aligned}$$

da cui mediante la (C42) si ottiene

$$\Delta\mu_L = \left(\Delta P_G + \frac{2\gamma}{r} \right) v_L \quad \text{(C44)}$$

Se scriviamo:

$$d\mu_G = \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial P} \right)_T dP_G = v_G dP_G \quad \text{avremo } \Delta\mu_G = \mu_G'' - \mu_G' = \int_{P_G'}^{P_G''} v_G dP_G .$$

Assumendo che le pressioni in gioco siano tali che il comportamento del vapore non si discosti in maniera significativa da quello di un gas perfetto, avremo anche:

$$\Delta\mu_G \cong RT \int_{P_G'}^{P_G''} \frac{dP_G}{P_G} = RT \ln \left(\frac{P_G''}{P_G'} \right) \quad (C45)$$

Poiché dalla (C41), (C42) e (C44) si ricava:

$$\Delta\mu_G = \Delta\mu_L = \Delta\mu = v_L (P_L'' - P_L') = v_L \left(\Delta P_G + \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (C46)$$

confrontando (C45) e (C46) si ottiene:

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{P_G''}{P_G'} \right) = v_L \left(P_G'' - P_G' + \frac{2\gamma}{r} \right) \quad (C47)$$

Se si trascura $(P_G'' - P_G')$ rispetto a $\frac{2\gamma}{r}$ nel membro di destra della (C47) si ottiene la formula di Gibbs-Thomson:

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{P_G''}{P_G'} \right) = \left(\frac{2\gamma}{r} \right) v_L \quad (C48)$$

Tornando alla (C47) e sviluppando il logaritmo al primo ordine, se si assume che il comportamento del vapore non si discosta molto da quello di un gas perfetto:

$$\Delta\mu = RT \left(\frac{P_G'' - P_G'}{P_G'} \right) \cong v_G' (P_G'' - P_G') \quad (C49)$$

Confrontando (C44) e (C49)

$$(P_G'' - P_G')v_L + \frac{2\gamma}{r}v_L = v_G'(P_G'' - P_G') \quad \text{da cui}$$

$$(P_G'' - P_G') = \frac{2\gamma}{r} \frac{v_L}{v_G' - v_L} ; \quad (P_L'' - P_L') = (P_G'' - P_G') + \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma}{r} \frac{v_G'}{v_G' - v_L} \quad (\text{C50})$$

Vediamo quindi che $\frac{(P_G'' - P_G')}{\frac{2\gamma}{r}} = \frac{v_L}{(v_G' - v_L)}$ e che quindi per pressioni fino a qualche

atmosfera è pienamente giustificato trascurare ΔP_G rispetto a $\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$.

In definitiva trascurando v_L rispetto a v_G' abbiamo:

$$\Delta P_G = (P_G'' - P_G') \approx \frac{2\gamma}{r} \frac{v_L}{v_G'}$$

$$\Delta P_L = (P_L'' - P_L') \approx \frac{2\gamma}{r}$$

Infine da queste relazioni si ricava che la differenza $(P_G'' - P_G')$ è piccola rispetto alla differenza $(P_L'' - P_L')$. Infatti:

$$\frac{P_G'' - P_G'}{P_L'' - P_L'} = \frac{v_L}{v_G'}$$

La (C40) e la (C48) esprimono la cosiddetta legge di Gibbs-Thomson e cioè che il potenziale chimico e la fugacità di una goccia di liquido diminuiscono all'aumentare del raggio della goccia tendendo al valore di potenziale chimico e fugacità di un liquido in contatto col vapore attraverso un'interfaccia piana. Inoltre l'aumento della tensione di vapore è pari all'incremento di pressione della fase liquida moltiplicato per un fattore

$$\frac{v_L}{v_G'}$$

Per dare un'idea dei numeri in gioco ricordiamo che a 25 °C la tensione superficiale dell'acqua è $\approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$, v_L è $\approx 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mole}$ e v'_G , tenendo conto della tensione di vapore di H_2O a quella temperatura, risulta $\approx 360 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mole}$. Se $r = 10 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ m}$ si ottiene:

$$\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \cong 14 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \approx 140 \text{ Atm} \quad \text{e} \quad P'_G \approx 7 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ Atm}.$$

Pertanto $P''_G - P'_G = \frac{2\gamma}{r} \frac{v_L}{v'_G} = 7 \cdot 10^2 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ Atm}$. Infine $\left(\frac{P''_G}{P'_G}\right) \approx 1.1$. In altre

parole la tensione di vapore a 25 °C di una gocciolina di acqua di raggio 10nm aumenta del 10% mentre l'aumento della pressione all'interno della gocciolina è pari a 2000 volte la tensione di vapore.

Nella realtà, se il liquido si presenta sia sotto forma bulk che come goccioline, queste ultime presenteranno uno spettro di dimensioni e quindi avranno tensioni di vapore diverse tra loro. Poiché la tensione di vapore aumenta al diminuire della dimensione, le gocce più piccole evaporeranno e si condenseranno su quelle più grandi aumentando progressivamente la dimensione media delle gocce. Di conseguenza ci sarà una progressiva diminuzione dell'area di interfaccia e l'energia totale tenderà a diminuire.

Vogliamo ora ricavare l'effetto della curvatura sulla solubilità di un componente presente sia in soluzione che come residuo indisciolto cioè come corpo di fondo.

Immaginiamo un sistema bifasico, tipicamente solido-liquido, con due componenti uno dei quali (il soluto) è presente in tutte e due le fasi (le quali sono quindi in equilibrio tra loro) e cioè sia in soluzione che come solido indisciolto (corpo di fondo) mentre il solvente è presente solo in soluzione.

Immaginiamo anche che il corpo di fondo sia costituito da granelli sferici di raggio r aventi potenziale chimico $\mu_c(r)$. Se il raggio delle sferette varia da r a $r + dr$ la

pressione all'interno delle sferette varierà di $d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$ e di conseguenza varierà anche il

valore di μ_c .

A temperatura costante avremo:

$$d\mu_{c_r} = v_{c_r} dP_{c_r} = v_{c_r} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = d\mu_{sol} \quad (C51)$$

L'ultima uguaglianza afferma che se il potenziale chimico del corpo di fondo subisce una variazione anche il potenziale chimico dello stesso componente in soluzione, che abbiamo indicato con μ_{sol} , per rimanere in equilibrio, subisce la stessa variazione. Questo cambiamento di μ è il risultato di un cambiamento della concentrazione o meglio della attività del soluto. Assumendo che il volume molare del solido sia indipendente dalla pressione, possiamo integrare la (C51) da $r = r_0$ fino a $r = \infty$ ottenendo:

$$\mu_{c_r}(r_0) - \mu_{c_r}(r = \infty) = v_{c_r} \frac{2\gamma}{r_0} \quad (C52)$$

Pertanto, se indichiamo con $\mu_{ss}(r)$ il potenziale chimico del soluto in soluzione satura (ad una temperatura fissata) in equilibrio con il corpo di fondo formato da granelli di raggio r sarà:

$$\mu_{ss}(r) - \mu_{ss}(r = \infty) = v_{c_r} \frac{2\gamma}{r} \quad (C53)$$

Se $\mu_{ss}(r)$ viene espresso in funzione dell'attività in soluzione satura avremo:

$$\mu_{ss}(r) = \mu_{ss}^0 + RT \ln a_{ss}(r) \quad (C54)$$

dove μ_{ss}^0 è il potenziale chimico del soluto in uno stato di riferimento che non necessita di ulteriori precisazioni. Quindi:

$$\mu_{ss}(r_1) - \mu_{ss}(r_2) = v_{c_r} 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = RT \ln \left\{ \frac{a_{ss}(r_1)}{a_{ss}(r_2)} \right\} \quad (C55)$$

La (C52) esprime il fatto che il potenziale chimico del corpo di fondo aumenta al diminuire della dimensione dei granelli che supponiamo sferici. Poiché ad una variazione del potenziale chimico del soluto indisciolto corrisponde una variazione uguale del potenziale chimico del soluto in soluzione, l'attività del soluto diminuisce all'aumentare del raggio di curvatura della fase indisciolta.

L'EQUAZIONE DI ASSORBIMENTO DI GIBBS

Fino a questo punto ci siamo occupati degli aspetti dinamici che hanno la loro origine nella presenza di interfacce che, quantomeno nel caso di fasi fluide, presentano il fenomeno della tensione superficiale. Ci proponiamo ora di esaminare il comportamento delle interfacce dal punto di vista energetico e della loro composizione chimica ed a questo scopo utilizzeremo l'equazione di assorbimento di Gibbs, cominciando dal caso più semplice cioè di quello di un sistema bifasico con un solo componente. Il numero di gradi di libertà, escludendo quello dovuto alla curvatura dell'interfaccia è uguale ad uno: quindi se facciamo l'ipotesi che l'interfaccia sia piana, possiamo scegliere la temperatura come variabile indipendente e riferire a questa tutte le altre grandezze.

Per la fase σ scegliamo di trattarla come una fase avente volume $V^\sigma \neq 0$ ed utilizziamo la (C15). Per le due fasi omogenee possiamo procedere come per l'equazione di Clausius-Clapeyron che tratta appunto dell'equilibrio in un sistema bifasico con un solo componente. Avremo quindi che affinché le fasi α e β rimangano in equilibrio tra loro dovrà essere, usando le grandezze molari

$$-s^\alpha dT + v^\alpha dP = d\mu^\alpha = d\mu^\beta = -s^\beta dT + v^\beta dP = d\mu$$

Da questa relazione possiamo ricavare dP in funzione di dT e successivamente esprimere anche $d\mu$ in funzione di dT .

Eseguito queste sostituzioni nella (C15) si ottiene:

$$d\gamma = -\bar{s}^\sigma dT + \tau \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} dT + \Gamma \left(s^\alpha - v^\alpha \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} \right) dT \quad (C56)$$

cioè:

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \left(\overline{s^\sigma} - \Gamma s^\alpha \right) - \left(\tau - \Gamma v^\alpha \right) \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} \quad (C57)$$

Se scriviamo la (C10) per un'area unitaria d'interfaccia e per un sistema con un solo componente abbiamo:

$$\frac{1}{\Sigma} \left[E^\sigma - TS^\sigma + PV^\sigma - \gamma \Sigma - \mu n^\sigma \right] = 0 \quad \text{cioè}$$

$$T \overline{s^\sigma} = \overline{e^\sigma} + P\tau - \gamma - \Gamma\mu \quad (C58)$$

Scriviamo anche: $\mu^\alpha = \frac{G^\alpha}{n^\alpha} = \mu^\beta = \frac{G^\beta}{n^\beta} = \mu$; da cui

$$\mu = e^\alpha - Ts^\alpha + Pv^\alpha = e^\beta - Ts^\beta + Pv^\beta \quad (C59)$$

cosicch :

$$T \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} = P + \frac{e^\beta - e^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} \quad (C60)$$

Sostituendo la (C58) e la (C60) nella (C57) si ottiene:

$$-T \frac{d\gamma}{dT} = \overline{e^\sigma} + P\tau - \gamma - \Gamma\mu - \tau \Gamma s^\alpha - \left(\tau - \Gamma v^\alpha \right) \left(P + \frac{e^\beta - e^\alpha}{s^\beta - s^\alpha} \right).$$

Semplificando possiamo scrivere:

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} = \overline{e^\sigma} - \Gamma \left(\mu + Ts^\alpha - Pv^\alpha \right) - \left(\tau - \Gamma v^\alpha \right) \frac{e^\beta - e^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}$$

Utilizzando la definizione di $\mu^\alpha = \mu$ data dalla (C59) abbiamo:

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT} = \overline{e^\sigma} - \Gamma e^\alpha - \left(\tau - \Gamma v^\alpha \right) \frac{e^\beta - e^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} \quad (C61)$$

Per procedere ulteriormente occorre fare delle approssimazioni. Innanzitutto noi sappiamo che $\Sigma \cdot \Gamma = n^\sigma$ e quindi $\Sigma \cdot \Gamma v^\alpha = n^\sigma v^\alpha$.

Se la densità dell'interfaccia è vicina a quella di una delle due fasi, diciamo la fase α , al posto di v^α cioè del volume di una grammolecola in fase α , potremo sostituire il volume di una grammolecola nella fase di interfaccia che indichiamo con v^σ (ricordiamo che $\overline{v^\sigma}$ è il volume occupato dal materiale contenuto in un'area unitaria di interfaccia). Poiché è $\overline{v^\sigma} = \frac{V^\sigma}{\Sigma} = \tau$ ne consegue:

$$\Sigma \cdot \Gamma \cdot v^\alpha = n^\sigma v^\alpha \approx n^\sigma v^\sigma = V^\sigma$$

D'altra parte sappiamo che $\Sigma \tau = V^\sigma$ e pertanto $\Gamma v^\alpha \cong \tau$. Facciamo l'ulteriore ipotesi che il volume v^β sia molto diverso da v^α (e quindi per quanto detto anche da v^σ) cosicché la quantità $|v^\beta - v^\alpha|$ risulta molto maggiore di $|\tau - \Gamma v^\alpha|$ ed è quindi lecito trascurare l'ultimo termine a destra della (C61). Affinché queste condizioni siano soddisfatte una delle due fasi omogenee dovrà essere una fase condensata mentre l'altra dovrà essere gassosa. Potremo allora scrivere approssimativamente:

$$\gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T} \approx \overline{e^\sigma} - \Gamma e^\alpha = \frac{1}{\Sigma} [E^\sigma - n^\sigma e^\alpha] \quad (C62)$$

Nelle stesse approssimazioni la (C57) diventa:

$$-\frac{\partial \gamma}{\partial T} \approx \overline{s^\sigma} - \Gamma s^\alpha = \frac{1}{\Sigma} [S^\sigma - n^\sigma s^\alpha] \quad (C63)$$

Il membro di destra della (C63) esprime, per un sistema ad un solo componente, la differenza tra l'entropia presente nella materia contenuta in un'area unitaria di interfaccia e l'entropia della stessa quantità di materia (cioè dell'unico componente del sistema) in fase α e quindi esprime l'incremento di entropia del sistema quando la quantità di materia necessaria a formare un'unità di area di interfaccia viene prelevata dalla fase omogenea α e trasferita in fase σ . Quindi il prodotto $-T \frac{\partial \gamma}{\partial T}$ corrisponde al calore assorbito dal sistema per questa trasformazione, condotta in condizioni isoterme e reversibili.

Poiché γ è il lavoro W che deve essere compiuto sul sistema per un incrementare di una unità l'area di interfaccia, la (C62) esprime il I e il II principio relativamente al processo reversibile e isoterma di formazione di un'area unitaria di interfaccia:

$$W + T\Delta S = \Delta E$$

Si noti che poiché il materiale per aumentare l'area di interfaccia proviene dalla fase condensata l'aumento di volume dell'interfaccia è dello stesso ordine di grandezza, nelle ipotesi fatte finora, della diminuzione del volume della fase condensata così che il lavoro di espansione del sistema è pressochè uguale a zero. È altresì da notare che

nell'equazione (C63), poiché si osserva sperimentalmente che $\frac{d\gamma}{dT} < 0$, il membro di

sinistra risulta > 0 . Questo significa che l'entropia della fase di interfaccia è maggiore dell'entropia della fase condensata, come era facile prevedere in quanto la struttura della fase di interfaccia, in tutti i casi con i quali si ha comunemente a che fare è più disordinata della struttura di una fase condensata anche liquida.

Vogliamo infine mostrare che le relazioni (C57) e (C60) non dipendono dalla posizione delle superfici AA' e BB'. Questa proprietà di invarianza è molto importante perchè come vedremo più avanti non è possibile definire la posizione della superficie di Gibbs o delle superfici AA' e BB' che delimitano la fase di interfaccia con una precisione tale da non influire pesantemente sul valore delle grandezze di eccesso. Di conseguenza è della massima importanza cercare delle grandezze termodinamiche invarianti rispetto alla posizione di queste superfici, ma che tuttavia permettano di descrivere i fenomeni che avvengono all'interfaccia in maniera soddisfacente.

La dimostrazione di questa proprietà di invarianza è particolarmente semplice se ci riferiamo all'equazione (C57) nella quale è evidente che le grandezze intensive γ , s^β , s^α , v^β e v^α non dipendono dalla posizione di AA' e BB'.

Consideriamo la quantità $(\tau - \Gamma v^\alpha)$ e supponiamo si spostare AA' lasciando ferma la superficie BB' così da aumentare τ fino a $\tau + \Delta\tau$. Il volume della fase σ aumenterà di

$\Sigma\Delta\tau$ e pertanto n^σ aumenterà di Δn^σ con $\Delta n^\sigma = -\Delta n^\alpha = \Sigma \frac{\Delta\tau}{v^\alpha}$ se indichiamo con α

la fase che confina con l'interfaccia σ attraverso la superficie AA'. Di conseguenza Γ aumenterà della quantità $\Delta\Gamma$ pari a $\frac{\Delta\tau}{v^\alpha}$, mentre la quantità $(\tau - \Gamma v^\alpha)$ diventerà

$[(\tau + \Delta\tau) - (\Gamma + \Delta\Gamma)v^\alpha] = (\tau - \Gamma v^\alpha)$. Prendiamo ora in esame $\overline{s^\sigma} = \frac{S^\sigma}{\Sigma}$ che, in conseguenza dello spostamento di AA', aumenterà fino ad assumere il valore $\overline{s^\sigma} + \Delta\overline{s^\sigma}$. Sarà:

$$\left(\overline{s^\sigma} + \Delta\overline{s^\sigma}\right) = \frac{1}{\Sigma} (S^\sigma + \Delta S^\sigma) = \frac{1}{\Sigma} \left(S^\sigma + \Sigma \frac{\Delta v s^\alpha}{v^\alpha} \right) = \frac{1}{\Sigma} (S^\sigma + \Delta n^\alpha s^\alpha). \text{ Di conseguenza}$$

la quantità $(\overline{s^\sigma} - \Gamma s^\alpha)$ diventerà uguale a:

$$\frac{1}{\Sigma} \left(S^\sigma + \Delta n^\alpha s^\alpha - \Sigma \cdot \Gamma s^\alpha - \Sigma \frac{\Delta\tau}{v^\alpha} s^\alpha \right) = \frac{1}{\Sigma} \left(S^\sigma + \Delta n^\alpha s^\alpha - \Sigma \cdot \Gamma s^\alpha - \Delta n^\alpha s^\alpha \right)$$

e quindi rimarrà invariante.

È facile vedere che la stessa condizione si ottiene spostando la superficie BB'.

Il ragionamento fatto per un sistema bifasico ad un solo componente può essere ripetuto per i sistemi a molti componenti per i quali occorre tenere conto anche delle possibili variazioni di composizione.

Immaginiamo quindi di essere in presenza di un sistema bifasico a due componenti le cui fasi sono o ambedue condensate o una condensata e l'altra gassosa. In ogni caso entrambi i componenti sono presenti in ambedue le fasi sia pure con concentrazioni diverse tra una fase e l'altra.

Poiché si tratta di estendere le equazioni (C57), (C58) e (C60) al caso di due componenti, per fissare le idee consideriamo una fase liquida in equilibrio con una fase gassosa (ambedue contenenti una miscela dei due componenti). L'equazione (C14) per la fase di interfaccia si scrive:

$$-d\gamma = \overline{s^\sigma} dT - \tau dP + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (C64)$$

Per le due fasi omogenee avremo, indicando con L la fase liquida e con c la concentrazione in fase liquida del componente 1 espressa come frazione molare e definita dalla (A40):

$$d\mu_1 = \left[-\bar{S}_1 dT + \bar{V}_1 dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right)_{T,P} dc \right]^L \quad (C65)$$

$$d\mu_2 = \left[-\bar{S}_2 dT + \bar{V}_2 dP + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c} \right)_{T,P} dc \right]^L \quad (C66)$$

Con le ulteriori ipotesi che: 1) lo spessore della fase di interfaccia sia così ridotto che τ sia sostanzialmente uguale a zero; 2) i termini del tipo $\bar{V}_i dP$ relativi alla fase liquida siano trascurabili rispetto agli altri termini che compaiono nella (C65) e nella (C66), possiamo scrivere:

$$-d\gamma = \bar{s}^\sigma dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (C67)$$

$$d\mu_1 = \left[-\bar{S}_1 dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right)_{P,T} dc \right]^L \quad (C68)$$

$$d\mu_2 = \left[-\bar{S}_2 dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c} \right)_{P,T} dc \right]^L \quad (C69)$$

Sostituendo la (C68) e la (C69) nella (C67) ed omettendo di scrivere la lettera L, si ottiene:

$$-d\gamma = \left[\bar{s}^\sigma - (\Gamma_1 \bar{S}_1 + \Gamma_2 \bar{S}_2) \right] dT + \left[\Gamma_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right) + \Gamma_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c} \right) \right] dc \quad (C70)$$

Utilizzando l'equazione di Gibbs-Duhem a P e T costanti per un sistema binario

$$c \frac{d\mu_1}{dc} dc + (1-c) \frac{\partial \mu_2}{\partial c} dc = 0 \quad ; \quad \text{da cui: } \frac{\partial \mu_2}{\partial c} = -\frac{c}{(1-c)} \frac{d\mu_1}{dc}$$

avremo:

$$-d\gamma = \left(\bar{s}^\sigma - \Gamma_1 \bar{S}_1 - \Gamma_2 \bar{S}_2 \right) dT + \left(\Gamma_1 - \frac{c}{1-c} \Gamma_2 \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial c} dc \quad (C71)$$

La (C71) stabilisce che un sistema bifasico a due componenti possiede due gradi di libertà che in questo caso vengono assegnati alla temperatura e alla composizione come variabili indipendenti. In analogia con la discussione relativa ad un sistema con un solo componente vogliamo mostrare che le equazioni (C70) e (C71) sono invarianti rispetto ad uno spostamento delle superficie AA' e BB' che chiamiamo rispettivamente superfici L_σ (liquido-interfaccia) e G_σ (gas-interfaccia).

Se supponiamo di spostare L_σ di una quantità $\Delta\tau$ verso la fase liquida, Γ_1 aumenterà di

una quantità $\Delta\Gamma_1 = \frac{1}{\Sigma} \Sigma \frac{\Delta\tau}{v^L} c$. Analogamente Γ_2 aumenterà di una quantità

$\Delta\Gamma_2 = \frac{1}{\Sigma} \Sigma \frac{\Delta\tau}{v^L} (1-c)$ con il risultato che la quantità $\left(\Gamma_1 - \frac{c}{1-c} \Gamma_2 \right) = \frac{I}{(1-c)}$ rimane

invariata, avendo definito

$$I = [\Gamma_1(1-c) - \Gamma_2 c] \quad (C72)$$

Se consideriamo la quantità $\bar{s}^\sigma - \Gamma_1 \bar{S}_1 - \Gamma_2 \bar{S}_2$ che figura nella (C71) vediamo che lo spostamento di L_σ aumenta \bar{s}^σ di una quantità $\Delta\bar{s}^\sigma$ pari a:

$$\Delta\bar{s}^\sigma = \frac{1}{\Sigma} \Sigma \frac{\Delta\tau}{v^L} [c\bar{S}_1 + (1-c)\bar{S}_2] = \frac{\Delta\tau}{v^L} (c\bar{S}_1 + (1-c)\bar{S}_2); \text{ e che le quantità } \Gamma_1 \bar{S}_1 \text{ e } \Gamma_2 \bar{S}_2$$

aumentano rispettivamente di $\Delta\Gamma_1 \bar{S}_1$ e $\Delta\Gamma_2 \bar{S}_2$. Avremo quindi:

$$\Delta\Gamma_1\bar{S}_1 = \frac{\Delta\tau}{v^L}c\bar{S}_1 \quad \text{e} \quad \Delta\Gamma_2\bar{S}_2 = \frac{\Delta\tau}{v^L}(1-c)\bar{S}_2. \quad \text{Pertanto la quantità } \bar{s}^\sigma - \Gamma_1\bar{S}_1 - \Gamma_2\bar{S}_2$$

rimane invariata. Quanto alla superficie $G\sigma$ le ipotesi fatte precedentemente equivalgono a considerare trascurabile a tutti gli effetti la quantità di materia presente nella fase gassosa cosicché uno spostamento della superficie $G\sigma$ o uno spostamento verso la fase gassosa della superficie $L\sigma$ sono irrilevanti.

Se la (C71) viene scritta per un sistema la cui composizione non viene variata ma che è soggetto a variazioni di temperatura, avremo, sempre con riferimento alla fase condensata che continuiamo a supporre liquida:

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \bar{s}^\sigma - [\Gamma_1\bar{S}_1 + \Gamma_2\bar{S}_2]^L \quad (C73)$$

Nell'equazione (C73) è possibile sostituire i termini di tipo entropico con quantità di natura energetica, nel modo seguente. Poiché in fase liquida i termini del tipo $P\bar{V}_i^L$ sono trascurabili, avremo, sempre per la fase liquida:

$$\mu_1 = \bar{G}_1 = \bar{E}_1 - T\bar{S}_1 \quad (C74)$$

$$\mu_2 = \bar{G}_2 = \bar{E}_2 - T\bar{S}_2 \quad (C75)$$

Inoltre dalla (C11) e dalla definizione di A si ottiene:

$$A^\sigma + PV^\sigma - \gamma \Sigma = n_1^\sigma \mu_1 + n_2^\sigma \mu_2 \quad \text{da cui dividendo per } \Sigma \text{ e trascurando il termine}$$

$P\tau$:

$$\frac{A^\sigma}{\Sigma} - \gamma = \Gamma_1\mu_1 - \Gamma_2\mu_2 = \bar{e}^\sigma - T\bar{s}^\sigma - \gamma$$

Se quest'ultima equazione, insieme alla (C74) e alla (C75), viene utilizzata per eliminare \bar{s}^σ , \bar{S}_1 e \bar{S}_2 dalla (C73), il risultato è:

$$\gamma - T\frac{d\gamma}{dT} = \bar{e}^\sigma - \Gamma_1\bar{E}_1 - \Gamma_2\bar{E}_2 \quad (C76)$$

Si può notare che il membro di destra della (C73) rappresenta la differenza tra l'entropia presente nel materiale, appartenente ad entrambi i componenti, contenuto nell'unità di area di interfaccia e l'entropia presente nello stesso materiale in fase liquida.

Analogamente il membro di destra della (C76) rappresenta la differenza di energia tra il materiale contenuto nell'unità di area di interfaccia e l'energia dello stesso materiale in fase liquida. In termini più descrittivi il membro di destra della (C76) rappresenta l'energia che deve essere fornita al sistema per formare un'unità di area di interfaccia a partire dalla fase liquida, senza variazioni di temperatura cioè senza apporto di calore dal sistema stesso.

Nel caso che il sistema si trovi in condizioni di pressione e di temperatura costanti, ma possa essere soggetto ad una variazione di composizione, la (C70) si scrive:

$$-\frac{d\gamma}{dc} = \Gamma_1 \frac{d\mu_1}{dc} + \Gamma_2 \frac{d\mu_2}{dc}$$

e ricordando la (A51)

$$-\frac{d\gamma}{dc} = RT \left[\Gamma_1 \frac{d \ln a_1}{dc} + \Gamma_2 \frac{d \ln a_2}{dc} \right] \quad (C77)$$

Utilizzando l'equazione di Gibbs-Duhem per un sistema a due componenti a pressione e temperatura costante:

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial c} = -\frac{c}{1-c} \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \quad \text{da cui:} \quad \frac{\partial \ln a_2}{\partial c} = -\frac{c}{1-c} \frac{\partial \ln a_1}{\partial c}$$

e sostituendo nella (C77) si ottiene per la fase liquida questo risultato:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{P,T} = RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial c} \right)_{P,T} \left[\Gamma_2 \frac{c}{1-c} - \Gamma_1 \right] = -RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial c} \right)_{P,T} \frac{I}{1-c} \quad (C78)$$

con la grandezza I definita dalla (C72) e dove a_1 e a_2 sono le attività in fase liquida dei due componenti.

La (C78) mostra che l'effettuazione di misure di tensione superficiale e di attività (queste ultime mediante misure di tensione di vapore come accennato nella I parte degli appunti) permette di calcolare la quantità I che come abbiamo già visto non dipende dalla posizione delle superfici AA' e BB'. Poiché Γ_1 e Γ_2 sono quantità finite, dalla definizione di I si ricava che per $c \rightarrow 0$, $I \rightarrow \Gamma_1$, mentre per $c \rightarrow 1$, $I \rightarrow -\Gamma_2$ cosicché dalla conoscenza di I per soluzioni molto diluite è possibile ricavare le grandezze Γ_1 e Γ_2 .

L'ultimo caso che vogliamo considerare è quello di due fasi condensate ciascuna contenente ambedue i componenti. Un esempio potrebbe essere una lega binaria parzialmente fusa o due fasi liquide in equilibrio tra loro a due composizioni differenti quali ad esempio una miscela bifasica di acqua e fenolo. Per tutte e due le fasi faremo l'ipotesi che i termini del tipo $P\bar{V}_i$ siano trascurabili così come assumiamo trascurabili i termini del tipo $P\tau$.

Tenendo conto di queste considerazioni l'equazione (C14) si scrive:

$$-d\gamma = \bar{s}^\sigma dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (C79)$$

Inoltre per ciascuna fase omogenea possiamo scrivere una equazione di Gibbs-Duhem. Con le solite approssimazioni e indicando le lettere α e β le due fasi avremo per ciascuna fase omogenea

$$S^{\alpha(\beta)} dT + n_1^{\alpha(\beta)} d\mu_1 + n_2^{\alpha(\beta)} d\mu_2 = 0$$

Dividendo questa equazione per $n^{\alpha(\beta)} = n_1^{\alpha(\beta)} + n_2^{\alpha(\beta)}$ otteniamo:

$$s^\alpha dT + c^\alpha d\mu_1 + (1 - c^\alpha) d\mu_2 = 0 \quad (C80)$$

$$s^\beta dT + c^\beta d\mu_1 + (1 - c^\beta) d\mu_2 = 0 \quad (C81)$$

La soluzione delle equazioni (C80) e (C81) deve tenere conto che nel caso precedente di una fase liquida in equilibrio con una fase gassosa sono state scelte come variabili indipendenti la temperatura del sistema e la composizione della fase liquida. Ricordando che ci sono due soli gradi di libertà, questa scelta fissa univocamente la pressione e la composizione della fase gassosa. Inoltre, in queste condizioni le proprietà termodinamiche della fase gassosa dipendono dalle variazioni dei parametri che caratterizzano la fase liquida la quale pertanto, determina il comportamento di tutto il sistema.

Nel caso di un sistema composto da due fasi liquide e quindi praticamente incomprimibile le ipotesi che abbiamo fatto equivalgono in pratica ad imporre la condizione che il comportamento del sistema sia entro larghi limiti, indipendente dalla pressione. Se ora consideriamo una singola fase liquida (sempre in un sistema a due componenti) questa, presa da sola, avrà due gradi di libertà: 2 (componenti) + 1 (temperatura) – 1 (fase). Potremo scegliere tra temperatura e composizione senza ulteriori restrizioni oppure tra temperatura, μ_1 e μ_2 con l'ulteriore condizione dell'equazione di Gibbs-Duhem scritta per la fase in questione. Se invece le due fasi sono in equilibrio tra loro il grado di libertà è uno solo.

Potremo scegliere la temperatura che una volta fissata determina in modo univoco la composizione delle due fasi. Se scegliamo come variabili la temperatura e i due potenziali chimici μ_1 e μ_2 , per questi ultimi varranno due equazioni di Gibbs-Duhem, una per ciascuna fase, cosicché i gradi di libertà si riducono anche in questo caso ad uno. La soluzione delle equazioni (C80) e (C81) è rappresentata da una formula poco maneggevole riportata nel manuale di E.A. Guggenheim cui si rimanda il lettore interessato.

LE GRANDEZZE SUPERFICIALI DI ECCESSO

Nei paragrafi precedenti abbiamo visto che una fase di interfaccia di spessore finito può essere rappresentata da una superficie Λ di spessore nullo, detta superficie di Gibbs. La posizione di Λ non è del tutto arbitraria: infatti se si vuole che nel caso di una interfaccia curva la superficie di Gibbs si comporti dal punto di vista dinamico come una interfaccia fisica di spessore finito, occorre far coincidere Λ con una particolare superficie detta superficie di tensione. Abbiamo anche visto che è possibile definire, partendo da una grandezza estensiva Y , delle quantità $\overline{y^\sigma}$ chiamate grandezze superficiali di eccesso attraverso una relazione del tipo (Σ = area dell'interfaccia):

$$\overline{y^\sigma} = \frac{Y^\sigma}{\Sigma} \quad ; \quad Y^\sigma = Y^{TOT} - Y^\alpha - Y^\beta$$

Per il numero di grammolecole della specie i -esima presente nella fase di interfaccia, indicato con n_i^σ , vale la definizione di grandezza di eccesso per unità di superficie:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{\Sigma} = \frac{1}{\Sigma} (n_i^{TOT} - n_i^\alpha - n_i^\beta)$$

Se X_i^α e X_i^β sono il numero di grammolecole del componente i -esimo per unità di volume della fase α e della fase β avremo:

$$\Gamma_i = \frac{1}{\Sigma} (n_i^{TOT} - X_i^\alpha V^\alpha - X_i^\beta V^\beta) \quad (C82)$$

dove V^α e V^β sono i volumi delle due fasi omogenee. Abbiamo anche visto che nel caso di una interfaccia piana l'equivalenza tra il sistema reale ed il sistema modello non richiede un posizionamento particolare della superficie Λ .

Nel seguito vogliamo esaminare in maniera dettagliata quali sono le conseguenze della scelta della posizione di Λ . Partendo dalla (C82) supponiamo di spostare Λ verso la fase β in modo tale che V^α aumenti di una quantità $\Sigma d\tau$, se $d\tau$ è l'entità dello spostamento di Λ , e che V^β diminuisca della stessa quantità. Sussisterà la relazione:

$d\Gamma_i = (X_i^\beta - X_i^\alpha)d\tau$. Per avere un'idea degli ordini di grandezza coinvolti in uno spostamento di 1 nm della superficie di Gibbs (spostamento difficilmente apprezzabile dal punto di vista sperimentale) supponiamo che la fase α sia una fase condensata con $X_i^\alpha \approx 10^4$ moli/m³, mentre la fase β sia la fase gassosa con $X_i^\beta \ll X_i^\alpha$. Sarà $|\Delta\Gamma_i| \approx 10^{-5}$ moli/m² cioè un numero apparentemente molto piccolo ma in realtà dello stesso ordine di grandezza del valore di $|\Gamma_i|$ misurato in condizioni reali. Questo discorso serve pertanto a far vedere che le quantità Γ_i sono estremamente sensibili al posizionamento di Λ e possono essere affette da errori relativamente grandi.

La definizione (C82) può essere usata per il componente maggioritario della miscela cui convenzionalmente attribuiamo l'indice 1. Sarà

$$\Gamma_1 = \frac{1}{\Sigma} (n_1^{TOT} - X_1^\alpha V^\alpha - X_1^\beta V^\beta) \quad (C83)$$

Nelle equazioni (C82) e (C83) le uniche grandezze che dipendono dalla posizione di Λ sono V^α e V^β . Se scriviamo $V^\alpha = V - V^\beta$ ed eliminiamo V^β tra le due equazioni precedenti possiamo definire una nuova grandezza $\Gamma_i^{(j)}$ detta assorbimento relativo del componente i rispetto al componente j (componente di riferimento).

In genere il componente di riferimento è il componente maggioritario cui si attribuisce l'indice 1 ed a questa scelta ci atterremo nel seguito. Partendo dalla (C82) e dalla (C83) introduciamo quindi la grandezza $\Gamma_i^{(1)}$ definita come:

$$\Gamma_i^{(1)} = \left[\Gamma_i - \Gamma_1 \frac{X_i^\alpha - X_i^\beta}{X_1^\alpha - X_1^\beta} \right] = \frac{1}{\Sigma} \left[(n_i - X_i^\alpha V) - (n_1 - X_1^\alpha V) \frac{X_i^\alpha - X_i^\beta}{X_1^\alpha - X_1^\beta} \right] \quad (C84)$$

È facile vedere che la grandezza $\Gamma_i^{(1)}$ non dipende dalla posizione di Λ ; infatti se Λ viene traslata rigidamente di una quantità $d\tau$ lungo una direzione parallela a τ in modo da avere $dV^\alpha = \Sigma d\tau = -dV^\beta$, si ottiene $d\Gamma_i^{(1)} = d\Gamma_i - d\Gamma_1 \frac{X_i^\alpha - X_i^\beta}{X_1^\alpha - X_1^\beta}$. Ma

$d \Gamma_i = (X_i^\alpha - X_i^\beta) d \tau$ e $d \Gamma_1 = (X_1^\alpha - X_1^\beta) d \tau$ e quindi $d\Gamma_i^{(1)} = 0$. Vediamo quindi che le grandezze $\Gamma_i^{(1)}$ hanno la notevole proprietà di non dipendere dalla posizione della superficie di Gibbs cosicché possiamo scegliere per Λ la posizione in cui risulta $\Gamma_1 = 0$. In queste condizioni si ha una notevole semplificazione della (C84) che fornisce: $\Gamma_1 = 0$; $\Gamma_i^{(1)} = \Gamma_i$. Supponiamo ora che la fase β sia una fase gassosa con una pressione non troppo elevata cosicché le concentrazioni volumiche X_i^β in fase gassosa risultino trascurabili rispetto alle concentrazioni corrispondenti in fase condensata. In questo caso la (C84) diventa:

$$\Gamma_i^{(1)} \approx \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{X_i^\alpha}{X_1^\alpha} \quad (\text{C85})$$

Quindi se una delle due fasi è gassosa la (C85) fornisce una espressione approssimata per $\Gamma_i^{(1)}$. Se $X_k^\alpha \gg X_k^\beta$ per ogni k , sappiamo che esiste un'altra grandezza, definita dalla (C72) e indicata con I invariante per una traslazione della superficie Λ e pertanto tale che il rapporto tra I e $\Gamma_2^{(1)}$ deve risultare indipendente dalla posizione di Λ . Per rendere più chiari i ragionamenti che seguono, d'ora in poi faremo riferimento ad un sistema bifasico (liquido-gas) con due componenti. Con riferimento alla fase α (liquida) abbiamo $n_1^\alpha \bar{V}_1^\alpha + n_2^\alpha \bar{V}_2^\alpha = 1$ dove n_i^α è il numero di grammolecole del componente i nell'unità di volume della fase α e \bar{V}_i^α è il corrispondente volume parziale molare. Per definizione sarà: $X_1^\alpha = n_1^\alpha$; $X_2^\alpha = n_2^\alpha$. D'altra parte $c^\alpha = \frac{n_1^\alpha}{n_1^\alpha + n_2^\alpha}$ e $1 - c^\alpha = \frac{n_2^\alpha}{n_1^\alpha + n_2^\alpha}$. Pertanto

$\frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} = \frac{1 - c^\alpha}{c^\alpha}$ e quindi dalla (C72) e dalla (C85) si deduce:

$$\Gamma_2^{(1)} \approx \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{X_2^\alpha}{X_1^\alpha} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{1 - c^\alpha}{c^\alpha} = -\frac{I}{c^\alpha} = -I \frac{X_1^\alpha + X_2^\alpha}{X_1^\alpha} \quad (\text{C86})$$

In definitiva possiamo concludere che la quantità $\Gamma_i^{(1)}$ la cui espressione completa è data dalla (C84) è il vero invariante per una traslazione della superficie Λ , qualunque sia lo stato fisico delle due fasi; al contrario la quantità I risulta invariante solo se è valida l'approssimazione espressa dalla (C85).

Tornando al caso di un sistema bifasico, con α fase condensata e β fase gassosa, per avere una migliore comprensione degli assorbimenti relativi, supponiamo di posizionare la superficie Λ esattamente dove finisce la fase di interfaccia e comincia la fase condensata. Ad esempio nella Fig. C6 se AA' nel sistema reale segna il confine tra fase condensata α e fase σ , la superficie Λ nel modello di Gibbs viene fatta coincidere con la posizione di AA'. Trascurando le quantità dei vari componenti presenti in fase gassosa, varrà la relazione

$$n_i^\sigma = n_i^{TOT} - n_i^\alpha \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

In questo modo n_i^σ è semplicemente il numero di grammolecole del componente i -esimo nella regione di interfaccia che nel sistema modello comprende la sola superficie Λ .

Se le grandezze risultanti da questa scelta vengono contrassegnate con il simbolo (*) avremo:

$$\Gamma_i^* = \frac{1}{\Sigma} n_i^{\sigma*} = \frac{1}{\Sigma} (n_i^{TOT} - n_i^{\alpha*}) \quad ; \quad \Gamma_i^{(1)*} \cong \Gamma_i^* - \Gamma_1^* \frac{X_i^\alpha}{X_1^\alpha} = \Gamma_i^* - \Gamma_1^* \frac{c_i^\alpha}{c_1^\alpha} \quad (C87)$$

Dalla (C87) si deduce che $\Gamma_i^{(1)*} = 0$ se $\frac{\Gamma_i^*}{\Gamma_1^*} = \frac{X_i^\alpha}{X_1^\alpha}$, cioè se il rapporto della concentrazioni nello strato di interfaccia è uguale allo stesso rapporto nella fase condensata. Se invece $\Gamma_i^{(1)*}$ è positivo questo implica che $\frac{n_i^{\sigma*}}{X_i^\alpha}$ è maggiore di $\frac{n_1^{\sigma*}}{X_1^\alpha}$ cioè che lo strato di interfaccia, rispetto alla fase condensata, si è arricchito del componente i -esimo più di quanto si sia arricchito del componente maggioritario.

Notiamo che se rappresentiamo il sistema descritto sopra con un modello in cui la fase di interfaccia si riduce ad un solo monostrato possiamo scrivere:

$$\Gamma_i^* = \frac{n^{(m)}}{\Sigma} c_i^{(m)} = \frac{1}{\Sigma} n_i^{(m)}$$

dove $n^{(m)}$ è il numero totale di grammolecole di tutti i componenti presenti nella fase di interfaccia, cioè presenti nel monostrato, $c_i^{(m)}$ e $n_i^{(m)}$ sono rispettivamente la frazione molare ed il numero di grammolecole del componente i -esimo nel monostrato. In

questo caso ricordando che $\frac{X_i^\alpha}{X_1^\alpha} = \frac{c_i^\alpha}{c_1^\alpha}$:

$$\Gamma_i^{(1)*} = \frac{n^{(m)}}{\Sigma} \left(c_i^{(m)} - \frac{c_1^{(m)} c_i^\alpha}{c_1^\alpha} \right) = \frac{n_i^{(m)}}{\Sigma} c_1^{(m)} \left(\frac{c_i^{(m)}}{c_1^{(m)}} - \frac{c_i^\alpha}{c_1^\alpha} \right)$$

cosicché $\Gamma_i^{(1)*}$ sarà > 0 se il monostrato è più ricco nel componente i della fase condensata mentre $\Gamma_i^{(1)*}$ sarà < 0 se il monostrato è più povero nel componente i della fase condensata.

Analogamente al numero di grammolecole presenti in eccesso sulla superficie di Gibbs è possibile definire alcune altre variabili il cui valore non dipende dalla posizione della superficie Λ .

Ad esempio è possibile definire l'entropia relativa rispetto al componente 1 come:

$$s^{(1)} = \overline{s^\sigma} - \Gamma_1 \frac{s^\alpha - s^\beta}{X_1^\alpha - X_1^\beta} \quad (C88)$$

dove s^α e s^β sono le densità di entropia nelle due fasi omogenee $\left(s^\alpha = \frac{S^\alpha}{V^\alpha}; s^\beta = \frac{S^\beta}{V^\beta} \right)$

e $\overline{s^\sigma}$ è la densità superficiale di entropia cioè l'entropia per unità di superficie della fase di interfaccia. Le grandezze Y^α appena definite non vanno confuse con le grandezze molari in fase α , Y_k^α . Queste ultime infatti presentano un indice che identifica il componente. Come già detto, la grandezza $s^{(1)}$ è invariante rispetto ad uno spostamento della superficie Λ . Infatti se immaginiamo di spostare Λ di una distanza $d\tau$ verso la

fase β , V^α aumenterà di una quantità $\Sigma d\tau$ e V^β diminuirà della stessa quantità. Calcoliamo la variazione di $ds^{(1)}$ dovuta a questo spostamento e cominciamo notando che sia le densità di entropia s^α e s^β che le concentrazioni volumiche X_i^α e X_i^β non dipendono dalla posizione di Λ . Pertanto:

$$s^{(1)} + ds^{(1)} = \overline{s^\sigma} + d\overline{s^\sigma} - (\Gamma_1 + d\Gamma_1) \frac{s^\alpha - s^\beta}{X_1^\alpha - X_1^\beta}. \text{ Quindi:}$$

$$ds^{(1)} = d\overline{s^\sigma} - d\Gamma_1 \frac{s^\alpha - s^\beta}{X_1^\alpha - X_1^\beta} \text{ e poiché } d\overline{s^\sigma} = (s^\alpha - s^\beta)d\tau \text{ e } d\Gamma_1 = (X_1^\alpha - X_1^\beta)d\tau \text{ si}$$

ottiene $ds^{(1)} = 0$.

Continuando a fare riferimento alle interfacce che si presentano più frequentemente e cioè alle interfacce piane scriviamo l'equazione di Gibbs-Duhem per le due fasi nella forma (A32) dopo aver diviso tutti i termini per il volume della fase omogenea corrispondente:

$$\frac{S^\alpha}{V^\alpha} dT - dP + \sum_i X_i^\alpha d\mu_i = 0 \quad ; \quad \frac{S^\beta}{V^\beta} dT - dP + \sum_i X_i^\beta d\mu_i = 0$$

da cui:

$$(s^\alpha - s^\beta)dT + \sum_i (X_i^\alpha - X_i^\beta)d\mu_i = 0 \tag{C89}$$

Per la fase di interfaccia descritta mediante la superficie di Gibbs vale la (C14):

$$\overline{s^\sigma} dT = \sum_i \Gamma_i d\mu_i + d\gamma = 0 \tag{C14}$$

Eliminando $d\mu_1$ fra la (C89) e la (C14) si ottiene:

$$d\gamma = - \left(\overline{s^\sigma} - \Gamma_1 \frac{s^\alpha - s^\beta}{X_1^\alpha - X_1^\beta} \right) dT - \sum_i' \left(\Gamma_i - \Gamma_1 \frac{X_i^\alpha - X_i^\beta}{X_1^\alpha - X_1^\beta} \right) d\mu_i$$

vale a dire:

$$d\gamma = -s^{(1)} dT - \sum_i' \Gamma_i^{(1)} d\mu_i \tag{C90}$$

dove \sum_i' significa che la somma su i parte da $i=2$.

Per una sistema binario possiamo esplicitare la (C90). Se il sistema è mantenuto a temperatura costante si ha:

$$(d\gamma)_T = -\Gamma_2^{(1)}(d\mu_2)_T \quad (C91)$$

Ricordando la (A51): $(d\mu_2)_T = RT(d \ln a_2)_T$ e sostituendo nella (C91) si ottiene:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2}\right)_T \quad (C92)$$

Pertanto $\Gamma_2^{(1)}$ può essere calcolato se si conosce l'andamento di γ in funzione dell'attività del componente 2. A loro volta i valori dell'attività possono essere ottenuti variando la concentrazione del componente 2 a temperatura costante.

Come applicazione di quanto visto, vogliamo ricavare la tensione superficiale di un sistema bifasico liquido-vapore a due componenti in funzione delle tensioni superficiali dei componenti puri, facendo l'ipotesi che il sistema a due componenti si comporti come una soluzione ideale e che le fasi di interfaccia siano costituite da un singolo strato di molecole. Immaginiamo innanzitutto di realizzare due sistemi bifasici liquido-vapore ognuno costituito da uno solo dei componenti allo stato puro. Se n_1^σ è il numero di grammolecole presente nello strato di interfaccia del sistema bifasico costituito dal solo componente 1 e a_1^σ è il valore molare dell'energia libera del componente 1 nello stesso strato, l'energia libera dello strato di interfaccia liquido-vapore del componente 1 puro sarà: $A_1^\sigma = n_1^\sigma a_1^\sigma$. Se α_1 e α_2 sono le aree occupate nel rispettivo strato di interfaccia da una grammolecola del componente 1 e da una grammolecola del componente 2, chiamando Σ_1 e Σ_2 le aree di interfaccia per i componenti 1 e 2 puri, avremo:

$$\Sigma_1 = n_1^\sigma \alpha_1 \quad \text{e} \quad \overline{a_1^\sigma} = \frac{A_1^\sigma}{\Sigma_1} = \frac{n_1^\sigma a_1^\sigma}{n_1^\sigma \alpha_1} = \frac{a_1^\sigma}{\alpha_1} \quad \text{e formole analoghe per il componente 2. Avremo}$$

quindi per i componenti 1 e 2 puri:

$$\gamma_1 = \overline{a_1^\sigma} = \frac{A_1^\sigma}{\Sigma_1} = \frac{a_1^\sigma}{\alpha_1} \quad ; \quad \gamma_2 = \overline{a_2^\sigma} = \frac{A_2^\sigma}{\Sigma_2} = \frac{a_2^\sigma}{\alpha_2} \quad (\text{C93})$$

Supponiamo ora di mescolare i due componenti e consideriamo la fase di interfaccia della soluzione. Se $(n_1^\sigma)_s$ e $(n_2^\sigma)_s$ sono il numero di grammolecole dei componenti 1 e 2 nel monostato di interfaccia della soluzione, l'area dell'interfaccia Σ_s sarà:

$$\Sigma_s = (n_1^\sigma)_s \alpha_1 + (n_2^\sigma)_s \alpha_2$$

Se A_s^σ è l'energia libera della fase di interfaccia della soluzione sappiamo dalla (A57) che $A_s^\sigma = (A_1^\sigma)_s + (A_2^\sigma)_s + (A_M^\sigma)_s$ dove $(A_M^\sigma)_s$ è l'energia libera di mescolamento della fase di interfaccia e $(A_1^\sigma)_s$ e $(A_2^\sigma)_s$ sono le energie libere delle stesse quantità dei componenti 1 e 2 puri presenti nella fase di interfaccia della soluzione. Pertanto avremo:

$$(A_1^\sigma)_s = (n_1^\sigma)_s a_1^\sigma \quad ; \quad (A_2^\sigma)_s = (n_2^\sigma)_s a_2^\sigma ; \text{ da cui:}$$

$$\overline{(a_1^\sigma)}_s = \frac{(A_1^\sigma)_s}{\Sigma_s} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1} \frac{(n_1^\sigma)_s \cdot a_1^\sigma}{\alpha_1 (n_1^\sigma)_s + \alpha_2 (n_2^\sigma)_s} = \frac{1}{\alpha_1} (f_1^\sigma)_s a_1^\sigma$$

Usando per γ_1 l'espressione (C93) abbiamo:

$$\overline{(a_1^\sigma)}_s = (f_1^\sigma)_s \cdot \gamma_1 \quad ; \quad \overline{(a_2^\sigma)}_s = (f_2^\sigma)_s \cdot \gamma_2 \quad (\text{C94})$$

con $(f_i^\sigma)_s = \frac{\alpha_i (n_i^\sigma)_s}{\alpha_i (n_i^\sigma)_s + \alpha_j (n_j^\sigma)_s}$ il che significa che $(f_i^\sigma)_s$ è la frazione dell'area di interfaccia della soluzione occupata dalle molecole del componente i-esimo.

Quanto a $(A_M^\sigma)_s$ ricordando la (A57) sarà:

$$(A_M^\sigma)_s = RT \left[(n_1^\sigma)_s \ln c_1^\sigma + (n_2^\sigma)_s \ln c_2^\sigma \right] \text{ con } c_i^\sigma = \frac{(n_i^\sigma)_s}{(n_i^\sigma)_s + (n_j^\sigma)_s} \quad \text{e:}$$

$$\overline{(a_M^\sigma)}_s = \frac{(A_M^\sigma)_s}{\Sigma_s} = \frac{\left[\frac{RT}{\alpha_1} \alpha_1 (n_1^\sigma)_s \ln c_1^\sigma + \frac{RT}{\alpha_2} \alpha_2 (n_2^\sigma)_s \ln c_2^\sigma \right]}{\alpha_1 (n_1^\sigma)_s + \alpha_2 (n_2^\sigma)_s} = RT \left[\frac{1}{\alpha_1} (f_1^\sigma)_s \ln c_1^\sigma + \frac{1}{\alpha_2} (f_2^\sigma)_s \ln c_2^\sigma \right]$$

Infine, se ammettiamo che per una soluzione ideale l'energia libera di eccesso per unità di area di interfaccia sia uguale alla tensione superficiale possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} \gamma_s &= (\overline{a^\sigma})_s = (\overline{a_1^\sigma})_s + (\overline{a_2^\sigma})_s + (\overline{a_M^\sigma})_s \text{ cioè:} \\ \gamma_s &= \frac{(A^\sigma)_s}{\Sigma_s} = (f_1^\sigma)_s \gamma_1 + (f_2^\sigma)_s \gamma_2 + RT \left[\frac{(f_1^\sigma)_s}{\alpha_1} \ln c_1^\sigma + \frac{(f_2^\sigma)_s}{\alpha_2} \ln c_2^\sigma \right] = \\ &= (f_1^\sigma)_s \left[\gamma_1 + \frac{RT}{\alpha_1} \ln c_1^\sigma \right] + (f_2^\sigma)_s \left[\gamma_2 + \frac{RT}{\alpha_2} \ln c_2^\sigma \right] \end{aligned} \quad (C95)$$

il che vuol dire che la tensione superficiale di una soluzione ideale, a parte un termine che proviene dall'entropia di miscela, è uguale ad una combinazione lineare delle tensioni superficiali dei componenti puri, pesata ciascuna con un fattore f_i che rappresenta la frazione dell'area di interfaccia occupata del componente i-esimo.

ADDENDUM

Affinchè un sistema contenente delle interfacce sia in equilibrio a temperatura, volume e quantità di materia costante deve risultare $dA = 0$. Se il sistema comprende più di un'interfaccia di natura diversa, ciascuna di area Σ_l , la relazione (C3) si scrive:

$$E = TS - PV + \text{somme su } l \text{ di } (\gamma_l \Sigma_l) + \sum_i \mu_i n_i \quad (C96)$$

e pertanto la condizione di equilibrio diventa

$$(dA)_{T,V,n_i} = \text{somme su } l \text{ di } (\gamma_l \Sigma_l) = 0$$

Nel caso che sulle interfacce compaiano delle fasi solide abbiamo visto che non è possibile definire una variabile indipendente γ_l . In taluni casi è appropriata la notazione tensoriale. Se in analogia con il caso tridimensionale (vedi Capitolo D) definiamo due tensori superficiali bidimensionali, uno per lo sforzo ($\boldsymbol{\tau}$) e l'altro per la deformazione ($\boldsymbol{\varepsilon}$), il lavoro necessario per deformare la superficie di una quantità addizionale $\Delta \boldsymbol{\varepsilon}$, all'equilibrio sarà per ciascuna interfaccia di area Σ_l

$$(dA)_{T,V,n_i} = [\text{somme su } k \text{ da uno a tre di } (\sigma_k d\varepsilon_k)] \Sigma_l = 0 \quad (C97)$$

dove σ_k e ε_k sono le componenti vettoriali di $\boldsymbol{\tau}$ e $\boldsymbol{\varepsilon}$.

Infine se la natura dell'interfaccia varia da punto a punto all'equilibrio potremo scrivere:

$$A_{T,V,n_i} = \int_{\Sigma} \gamma(\underline{n}) d\Sigma = \text{minimo} \quad (C98)$$

dove \underline{n} è il versore esterno della normale all'elemento infinitesimo $d\Sigma$ della superficie di interfaccia e γ viene definita in analogia alla (C20) come

$$\gamma = \frac{d\Omega^\sigma}{d\Sigma} \quad (C99)$$

Nel caso di interfacce tra fasi fluide con un solo componente per ciascuna fase, la condizione (C98) è soddisfatta se all'equilibrio l'interfaccia assume una forma sferica mentre per un solido cristallino il problema si presenta più complesso a causa della dipendenza di γ dalla direzione \underline{n} . Questa dipendenza è rappresentata con un grafico tridimensionale detto grafico di Wulff (Wulff plot). A causa della mobilità degli atomi nel reticolo cristallino la forma di equilibrio si raggiunge solo per dimensioni del microcristallo minori di una certa quantità funzione del tempo. Infine v  ricordato che al posto di una superficie di forma planare a livello macroscopico si possano avere superfici sfaccettate a livello microscopico se i piani superficiali che si formano risultano avere energia minore di una superficie planare (Fig. C9).

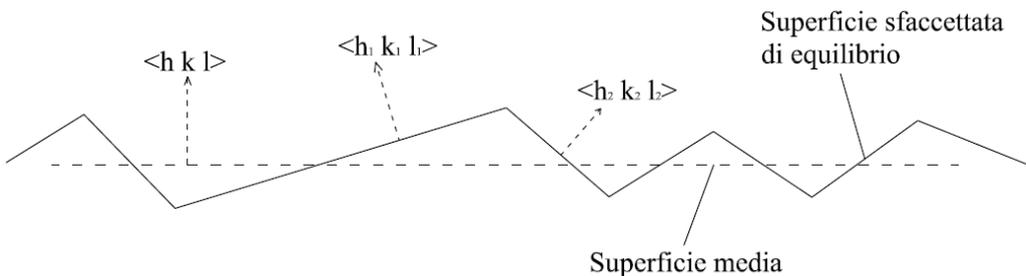


Fig. C9. La figura mostra come una superficie piana a livello macroscopico pu  presentare delle sfaccettature a livello microscopico

TERMODINAMICA DELLE DEFORMAZIONI ELASTICHE

RICHIAMI DI TEORIA DELL'ELASTICITÀ LINEARE

Le considerazioni che seguono si applicano ai corpi solidi cristallini e quindi non riguardano nè i cosiddetti elastomeri, cioè le sostanze organiche naturali o di sintesi conosciute anche come “gomme”, nè le sostanze allo stato vetroso (siano esse vetri silicati o vetri metallici) le quali non si trovano in condizioni di equilibrio termodinamico. La descrizione e l'interpretazione delle proprietà dei solidi cristallini che dipendono dalla simmetria microscopica richiedono l'introduzione di un formalismo particolare che utilizza, tra l'altro, la teoria dei gruppi e l'algebra dei tensori. Questo formalismo permette di tenere conto della natura discontinua e anisotropa dei solidi cristallini, vale a dire delle principali proprietà strutturali di questi corpi tra le quali riveste particolare importanza la simmetria microscopica.

Tuttavia, in parecchi casi è possibile ignorare la natura discontinua della materia allo stato solido e trattare un cristallo come un continuo dotato di proprietà fisiche anisotrope corrispondenti ad un certo grado di simmetria. Una conseguenza di questa approssimazione, è la semplificazione del formalismo matematico, in quanto, in un numero considerevole di casi è sufficiente costruire un formalismo basato su una classe particolare di tensori detti tensori cartesiani.

Avendo chiarito i limiti del presente approccio, consideriamo un solido, definito come un continuo anisotropo sottoposto ad uno o più vincoli che ne limitino il movimento senza impedirlo completamente (ad es. una trave con una estremità libera e l'altra incastrata in una piastra indeformabile). L'applicazione a questo solido di una forza o di un sistema di forze genererà in linea di massima una deformazione (cioè una variazione della distanza tra due punti qualsiasi del corpo, secondo una legge che definisce il tipo di deformazione) che, se sufficientemente piccola, potrà essere considerata completamente reversibile qualora la forza applicata al solido venga rimossa.

A tale proposito vale la pena notare che, in linea di principio, questa proprietà è rigorosamente valida solo per deformazioni infinitesime.

Al fine di descrivere la deformazione (che comunque supponiamo piccola rispetto alle dimensioni del solido e cioè tale da non eccedere il cosiddetto limite di elasticità) causata

dall'applicazione di un campo di forze esterne risulta utile, come già detto, introdurre il concetto di tensore. A tale scopo consideriamo uno spazio a tre dimensioni (caso in cui d'ora in poi ci atterremo sempre) nel quale sia definito un sistema di coordinate cartesiane destrorso costituito da tre assi ortogonali x_1 , x_2 , e x_3 opportunamente orientati. Se in questo spazio definiamo tre funzioni continue e derivabili, q_1 , q_2 , e q_3 che dipendono dalle $\{x_k\}$ così da avere $q_i = q_i\{x_k\}$ e che possono essere invertite risolvendo rispetto alle $\{x_k\}$ così da avere $x_k = x_k\{q_i\}$ potremo considerare le $\{q_i\}$ come un nuovo sistema di coordinate cui riferire i punti dello spazio. I sistemi di coordinate più semplici sono i sistemi ortogonali che sono definiti al modo seguente. Definiamo il quadrato della distanza tra due punti $P(\underline{r})$ e $P'(\underline{r} + d\underline{r})$ come $ds^2 = d\underline{r} \cdot d\underline{r}$ (prodotto scalare). Se lo spazio è riferito ad un sistema di coordinate cartesiane ortogonali la quantità ds^2 soddisfa la relazione fondamentale (teorema di Pitagora):

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 = \sum_k dx_k^2 \quad (D1)$$

Passando dalle $\{x_k\}$ alle $\{q_i\}$ avremo:

$$ds^2 = \sum_k \left[\left(\sum_i \frac{\partial x_k}{\partial q_i} dq_i \right)^2 \right] \quad (D2)$$

cioè:

$$ds^2 = \sum_i Q_i^2 dq_i^2 + 2 \sum_{i < j} Q_{ij} dq_i dq_j ; \quad (D3)$$

dove

$$Q_i^2 = \sum_k \left(\frac{\partial x_k}{\partial q_i} \right)^2 \quad ; \quad Q_{ij} = \sum_k \frac{\partial x_k}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial x_k}{\partial q_j}$$

e dq_i è la differenza tra i valori che la coordinata q_i assume in P e P' .

Se le quantità Q_{ij} sono tutte identicamente nulle, la (D3) si semplifica:

$$ds^2 = Q_1^2 dq_1^2 + Q_2^2 dq_2^2 + Q_3^2 dq_3^2 \quad (D4)$$

e il sistema di coordinate descritto dalle $\{q_i\}$ è detto ortogonale.

Esempi di sistemi di coordinate ortogonali in tre dimensioni, oltre alle coordinate cartesiane, sono le ben note coordinate cilindriche r, z, φ e le coordinate polari sferiche r, θ, φ .

Consideriamo ora due vettori \underline{u} e \underline{v} le cui componenti cartesiane u_h e v_l siano:

$\underline{u} = (\underline{i}u_1 + \underline{j}u_2 + \underline{k}u_3)$ e $\underline{v} = (\underline{i}v_1 + \underline{j}v_2 + \underline{k}v_3)$ avendo indicato con \underline{i} , \underline{j} e \underline{k} tre versori diretti lungo il verso positivo degli assi x_1, x_2 e x_3 . Se tra le componenti di \underline{u} e \underline{v} sussiste una relazione del tipo

$$u_h = \sum_l T_{hl} v_l \quad (h,l=1,2,3) \quad (D5)$$

diremo che le nove quantità T_{hl} sono le componenti nel sistema di riferimento considerato di un tensore cartesiano del secondo ordine \mathbf{T} che trasforma il vettore \underline{v} nel vettore \underline{u} e che verrà indicato con una lettera scritta in grassetto.

L'algebra dei tensori cartesiani risulta particolarmente semplice; allo stesso tempo i tensori cartesiani sono sufficienti per gli scopi di queste note cosicché nel seguito ci limiteremo a considerare situazioni che possono essere studiate mediante tensori cartesiani o che a questo tipo di tensori possono essere ricondotte.

Analogamente alla (D5) se sussiste una relazione tra un vettore \underline{u} ed un tensore \mathbf{T} del secondo ordine tale che:

$$u_k = \sum_{l,j} S_{klj} T_{lj} \quad (j,k,l=1,2,3)$$

diremo che le 27 quantità S_{klj} sono le componenti di una tensore cartesiano \mathbf{S} del terzo ordine. Ulteriori estensioni di queste formule ci permettono di definire i tensori di ordine sempre più elevato. Ad esempio la trasformazione di un tensore \mathbf{P} del secondo ordine in un altro tensore \mathbf{R} dello stesso ordine richiede l'intervento di un tensore \mathbf{Q} del quarto ordine le cui componenti verificano le relazioni:

$$R_{ij} = \sum_{k,l} Q_{ijkl} P_{kl}$$

Una proprietà caratteristica dei vettori e dei tensori è la legge con cui si trasformano le rispettive componenti in conseguenza di un cambio di sistema di coordinate.

Particolarmente semplice è il caso in cui il cambio di coordinate avviene tra due sistemi cartesiani ortogonali che chiameremo x_1, x_2, x_3 e y_1, y_2, y_3 . Un punto di coordinate p_1, p_2, p_3 nello spazio delle $\{x_i\}$ assumerà nuove coordinate s_1, s_2, s_3 nello spazio delle $\{y_k\}$ per le quali, avendo definito $a_{ij} = \cos(y_i, x_j) = \cos(x_j, y_i)$ varranno le relazioni:

$$s_i = p_1 \cos(y_i, x_1) + p_2 \cos(y_i, x_2) + p_3 \cos(y_i, x_3) = a_{i1}p_1 + a_{i2}p_2 + a_{i3}p_3 = \sum_j a_{ij}p_j \quad (D6)$$

La trasformazione inversa dal sistema y_1, y_2, y_3 al sistema x_1, x_2, x_3 sarà:

$$p_k = s_1 \cos(x_k, y_1) + s_2 \cos(x_k, y_2) + s_3 \cos(x_k, y_3)$$

cioè:

$$p_k = s_1 \cos(y_1, x_k) + s_2 \cos(y_2, x_k) + s_3 \cos(y_3, x_k) = a_{1k}s_1 + a_{2k}s_2 + a_{3k}s_3 = \sum_l a_{lk}s_l \quad (D7)$$

Appare quindi chiaro che le informazioni necessarie per la trasformazione delle componenti di un vettore quando si effettua un passaggio tra due sistemi di coordinate cartesiane ortogonali sono contenute nei coefficienti a_{ij} , che formano la matrice $[A]$. Vogliamo mostrare che la matrice $[A]$ è anche lo strumento necessario per trasformare le componenti di un tensore quando si effettua un cambio di coordinate cartesiane.

Sappiamo che dati due vettori \underline{u} e \underline{v} se tra essi sussiste la relazione (D5), che possiamo sintetizzare come $\underline{u} = \mathbf{T}\underline{v}$, le quantità T_{ij} sono le componenti di un tensore del secondo ordine. Vediamo ora come si modifica la relazione (D5) in conseguenza di un cambio di coordinate cartesiane ortogonali. Nel nuovo sistema i vettori \underline{u} e \underline{v} si trasformano nei vettori \underline{u}' e \underline{v}' . Per trovare la relazione tra \underline{u}' e \underline{v}' consideriamo la sequenza di trasformazioni che possiamo indicare con

$$\underline{u}' \rightarrow \underline{u} \quad \underline{u} \rightarrow \underline{v} \quad \underline{v} \rightarrow \underline{v}'$$

dove la freccia indica la trasformazione. La sequenza precedente è chiaramente equivalente a $\underline{u}' \rightarrow \underline{v}'$ cioè alla trasformazione del vettore \underline{u}' nel vettore \underline{v}' .

Sarà:

$$u'_k = \sum_l a_{kl} u_l \quad ; \quad u_l = \sum_j T_{lj} v_j \quad ; \quad v_j = \sum_i a_{ij} v'_i$$

Cioè

$$u'_k = \sum_l a_{kl} \sum_j T_{lj} \sum_i a_{ij} v'_i$$

Questa equazione può essere scritta:

$$u'_k = \sum_i \left(\sum_l \sum_j a_{kl} T_{lj} a_{ij} \right) v'_i = \sum_i T'_{ki} v'_i$$

dove

$$T'_{ki} = \sum_{l,j} a_{kl} a_{ij} T_{lj} \quad (D8)$$

È facile dimostrare che per la trasformazione inversa si ha:

$$T_{mn} = \sum_{l,j} a_{lm} a_{jn} T'_{lj} \quad (D9)$$

Le equazioni (D6), (D7), (D8) e (D9) consentono la trasformazione di vettori e tensori del secondo ordine tra due sistemi di coordinate cartesiane e possono essere estese a tensori di ordine qualsiasi. In particolare le (D8) e (D9) rappresentano una proprietà fondamentale di un tensore del secondo ordine e possono essere adottate come una definizione alternativa di tensore. Nel seguito useremo sia la proprietà (D5) che le proprietà (D8) e (D9) per verificare che un gruppo ordinato di nove quantità rappresenta le componenti di un tensore del secondo ordine.

IL TENSORE DELLE DEFORMAZIONI

Facendo riferimento a due punti P e P' di un solido individuati rispettivamente dai vettori \underline{r} e $\underline{r} + \Delta\underline{r}$, supponiamo che, applicando un campo di forza, i punti P e P' si spostino così da essere individuati dai vettori $\underline{r} + \underline{s}$ e $\underline{r} + \Delta\underline{r} + \underline{s} + \Delta\underline{s}$

Sarà:

$$\begin{aligned} \underline{s} &= \underline{i}s_1 + \underline{j}s_2 + \underline{k}s_3 \\ \Delta\underline{r} &= \underline{i}\Delta x_1 + \underline{j}\Delta x_2 + \underline{k}\Delta x_3 \end{aligned}$$

e

$$\underline{\Delta s} = i\underline{\Delta s}_1 + j\underline{\Delta s}_2 + k\underline{\Delta s}_3$$

Se Δs_1 , Δs_2 e Δs_3 sono sufficientemente piccoli potremo svilupparli in serie di Taylor rispetto a $\underline{\Delta r}$ arrendandoci ai termini del primo ordine. Pertanto:

$$\begin{aligned} \Delta s_1 &= \frac{\partial s_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial s_1}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial s_1}{\partial x_3} \Delta x_3 \\ \Delta s_2 &= \frac{\partial s_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial s_2}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial s_2}{\partial x_3} \Delta x_3 \\ \Delta s_3 &= \frac{\partial s_3}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial s_3}{\partial x_2} \Delta x_2 + \frac{\partial s_3}{\partial x_3} \Delta x_3 \end{aligned} \quad (D10)$$

È istruttivo considerare il caso semplice di deformazione infinitesima in una dimensione. A questo scopo supponiamo di avere un filo estensibile fissato ad una delle estremità che rappresenta l'origine delle misure di lunghezza. Consideriamo due punti sul filo P e P' a distanza x e $x+\Delta x$ dall'origine quando il filo non è sottoposto ad allungamento. Se il filo viene allungato supponiamo che il punto P si porti nella posizione $Q = x + s$ ed il punto P' si porti in $Q' = x + \Delta x + s + \Delta s$. La deformazione nel punto P cioè l'allungamento del segmento PP' è definita come:

$${}_P \underline{\lim}_{P'} \frac{|QQ'| - |PP'|}{|PP'|} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta x} = \frac{ds}{dx} = e \quad (D11)$$

Si ottiene pertanto che l'allungamento ds cioè l'incremento della distanza tra due punti P e P' è uguale a $ds = e dx$. In generale quindi l'allungamento cioè l'incremento della distanza tra due punti è proporzionale alla distanza che separa inizialmente i due punti. Se la relazione si conserva lineare per allungamenti finiti la deformazione è detta omogenea. Poiché dalle equazioni (D10) si deduce che la conoscenza delle nove derivate parziali permette di passare dal vettore $\underline{\Delta r}$ al vettore $\underline{\Delta s}$, possiamo concludere che le derivate parziali che figurano nella (D10) sono le componenti di un tensore cartesiano del secondo ordine chiamato tensore degli spostamenti ed indicato con **D**. Al posto della (D10) potremo perciò scrivere:

$$\underline{\Delta s} = \mathbf{D}\underline{\Delta r} \quad ; \quad \mathbf{D}_{ij} = \frac{\partial s_i}{\partial x_j} \quad (\text{D12})$$

Il caso più semplice che si può presentare è quello in cui tutte le componenti del tensore \mathbf{D} sono identicamente nulle. In questo caso $\underline{\Delta s}$ vale zero dappertutto ed il solido può al massimo avere subito una traslazione rigida.

Nel caso invece che le componenti di \mathbf{D} siano costanti in tutto lo spazio occupato dal solido la relazione (D12) è valida anche per spostamenti finiti e la deformazione è detta omogenea. Questi spostamenti risultano proporzionali alla distanza dall'origine (regime lineare).

Supponiamo ora che il solido ruoti rigidamente di un angolo φ intorno ad un asse, passante per il punto P, che denoteremo come asse x_3 di un riferimento cartesiano ortogonale.

In conseguenza della rotazione, il punto P che prendiamo come origine nel sistema di riferimento non subisce alcuno spostamento e quindi $\underline{r} = \underline{s} = \mathbf{0}$ mentre il punto P' avente coordinate x_1, x_2, x_3 si troverà ad avere nuove coordinate x'_1, x'_2 e x'_3 . È immediato verificare che:

$$x'_1 = x_1 \cos \varphi + x_2 \sin \varphi$$

$$x'_2 = -x_1 \sin \varphi + x_2 \cos \varphi$$

$$x'_3 = x_3$$

Per una rotazione $\Delta\varphi$ sufficientemente piccola sarà:

$$(x'_1 - x_1) = \Delta s_1 \cong x_2 \Delta\varphi$$

$$(x'_2 - x_2) = \Delta s_2 = -x_1 \Delta\varphi$$

$$(x'_3 - x_3) = \Delta s_3 = 0$$

Le componenti di \mathbf{D} diverse da zero sono quindi:

$$\frac{\partial \Delta s_1}{\partial x_2} = \mathbf{D}_{12} = \Delta\varphi$$

$$\frac{\partial \Delta s_2}{\partial x_1} = \mathbf{D}_{21} = -\Delta\varphi$$

Sommando e sottraendo si ha:

$$\mathbf{D}_{12} + \mathbf{D}_{21} = 0 \quad ; \quad \frac{1}{2}(\mathbf{D}_{12} - \mathbf{D}_{21}) = \Delta\varphi$$

Vediamo quindi che il tensore \mathbf{D} non si annulla per tutti i movimenti rigidi del corpo. In particolare \mathbf{D} non si annulla nel caso di una rotazione rigida per la quale vale la relazione:

$$\mathbf{D}_{kl} = -\mathbf{D}_{lk}.$$

Un tensore \mathbf{D} del secondo ordine per il quale valga la relazione $\mathbf{D}_{kl} = \mathbf{D}_{lk}$ si dice simmetrico mentre se risulta $\mathbf{D}_{lk} = -\mathbf{D}_{kl}$ il tensore \mathbf{D} si dice antisimmetrico.

Allo scopo di sottrarre dal tensore \mathbf{D} quella parte dello spostamento che corrisponde ad una rotazione rigida e che quindi non provoca alcuna deformazione del solido procediamo ad introdurre due nuovi tensori $\boldsymbol{\varepsilon}$ e $\boldsymbol{\omega}$ secondo la seguente definizione:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{kl} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{kl} + \boldsymbol{\omega}_{kl} \\ \boldsymbol{\omega}_{kl} &= \frac{1}{2}(\mathbf{D}_{kl} - \mathbf{D}_{lk}) & \boldsymbol{\varepsilon}_{kl} &= \frac{1}{2}(\mathbf{D}_{kl} + \mathbf{D}_{lk}) \end{aligned} \quad (\text{D13})$$

Il tensore \mathbf{D} può quindi essere scomposto nella somma di un tensore simmetrico $\boldsymbol{\varepsilon}$ e di un tensore antisimmetrico $\boldsymbol{\omega}$.

Poiché è possibile dimostrare, generalizzando il risultato precedente, che un tensore antisimmetrico descrive sempre una rotazione rigida possiamo ignorare il contributo allo spostamento dato dal tensore $\boldsymbol{\omega}$ e sostituire il tensore \mathbf{D} con il tensore $\boldsymbol{\varepsilon}$.

Il tensore $\boldsymbol{\varepsilon}$ definito dalla (D13) è chiamato tensore della deformazione o tensore di “*strain*” e descrive l’effettiva deformazione del solido provocata dall’applicazione di una forza o di un sistema di forze.

Per chiarire il significato delle componenti del tensore \mathbf{D} e quindi anche del tensore $\boldsymbol{\varepsilon}$ consideriamo tre vettori ortogonali \underline{f}_1 , \underline{f}_2 e \underline{f}_3 , di modulo uno, disposti prima della deformazione lungo gli assi x_1 , x_2 , e x_3 di un riferimento cartesiano, spiccati a partire dall’origine del sistema di riferimento ed ancorati rigidamente ad un solido sottoposto ad una deformazione sufficientemente piccola.

Il vettore \underline{f}_1 dopo la deformazione si trasformerà nel vettore \underline{l}_1 (considerazioni analoghe valgono per i vettori \underline{f}_2 e \underline{f}_3 che si trasformano rispettivamente nei vettori \underline{l}_2 e \underline{l}_3) le cui componenti possono essere ricavate applicando l'equazione (D10), tenendo presente che in questo caso i due punti P e P' sono le due estremità del vettore \underline{f}_1 e che un eventuale spostamento \underline{s} del punto P può essere trascurato in quanto lo stesso spostamento si applicherebbe a tutti i punti del solido così da risultare equivalente ad una traslazione rigida di tutto il solido. Avremo pertanto $\Delta x_1 = 1$; $\Delta x_2 = \Delta x_3 = 0$. Inoltre Δs_1 , Δs_2 e Δs_3 poiché rappresentano le componenti dello spostamento di P' lungo x_1 , x_2 , x_3 saranno paralleli a \underline{f}_1 , \underline{f}_2 e \underline{f}_3 .

Applicando le equazioni (D10) avremo quindi che il punto P' del vettore \underline{f}_1 subirà uno spostamento tale che

$$\Delta s_1 = \mathbf{D}_{11} \cdot 1 \quad ; \quad \Delta s_2 = \mathbf{D}_{21} \cdot 1 \quad ; \quad \Delta s_3 = \mathbf{D}_{31} \cdot 1$$

Passando ai vettori:

$$\underline{l}_1 = \underline{f}_1 + \mathbf{D}_{11}\underline{f}_1 + \mathbf{D}_{21}\underline{f}_2 + \mathbf{D}_{31}\underline{f}_3 \quad \text{e quindi} \quad \left| \underline{l}_1 \right| \cong 1 + \mathbf{D}_{11}$$

Ripetendo lo stesso ragionamento per il vettore \underline{f}_2 si ottiene:

$$\Delta x_1 = \Delta x_3 = 0, \quad \Delta x_2 = 1$$

e nel caso di \underline{f}_3 :

$$\Delta x_1 = \Delta x_2 = 0, \quad \Delta x_3 = 1$$

Pertanto sarà:

$$\underline{l}_2 = \mathbf{D}_{12}\underline{f}_1 + \underline{f}_2 + \mathbf{D}_{22}\underline{f}_2 + \mathbf{D}_{32}\underline{f}_3$$

$$\underline{l}_3 = \mathbf{D}_{13}\underline{f}_1 + \mathbf{D}_{23}\underline{f}_2 + \underline{f}_3 + \mathbf{D}_{33}\underline{f}_3$$

Dopo la deformazione, che supponiamo sufficientemente piccola così da potersi arrestare al primo ordine negli sviluppi in serie, l'allungamento relativo di \underline{f}_1 , \underline{f}_2 e \underline{f}_3 definito come

$$\left| \underline{l}_1 \right| - \left| \underline{f}_1 \right|, \quad \left| \underline{l}_2 \right| - \left| \underline{f}_2 \right|, \quad \text{e} \quad \left| \underline{l}_3 \right| - \left| \underline{f}_3 \right| \quad \text{sarà pari a } \mathbf{D}_{11}, \mathbf{D}_{22} \text{ e } \mathbf{D}_{33} \text{ rispettivamente cioè}$$

sarà uguale a ϵ_{11} , ϵ_{22} e ϵ_{33} .

Il volume V di un cubo avente come spigoli prima della deformazione i vettori \underline{f}_1 , \underline{f}_2 e \underline{f}_3 passerà dal valore 1 al valore $V' \cong |\underline{l}_1| \cdot |\underline{l}_2| \cdot |\underline{l}_3| \cong 1 + \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$ con una dilatazione Δ definita come

$$\Delta = \frac{(V' - V)}{V} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$$

Se indichiamo con \mathcal{G}_{12} l'angolo fra \underline{l}_1 e \underline{l}_2 , eseguendo il prodotto scalare di questi due vettori dei quali si trascura l'allungamento (il che equivale a porre $|\underline{l}_i| \cong 1 + \mathbf{D}_{ii} \cong 1$) e indicando con γ_{12} lo scostamento di \mathcal{G}_{12} dal valore iniziale di $\pi/2$, sviluppando in serie fino ai termini del primo ordine, avremo:

$$\underline{l}_1 \cdot \underline{l}_2 \cong \cos \mathcal{G}_{12} = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \mathcal{G}_{12}\right) \cong \gamma_{12} \cong \mathbf{D}_{12} + \mathbf{D}_{21} = 2\epsilon_{12} \quad (\text{D14})$$

Ripetendo lo stesso ragionamento per le altre due coppie di vettori avremo che ϵ_{ij} è pari a metà del cambio di angolo tra gli assi \underline{i} e \underline{j} cioè a metà dello scostamento di \mathcal{G}_{ij} dal valore iniziale di $\pi/2$.

Se lo spostamento del solido è consistito unicamente in una rotazione rigida infinitesima gli angoli tra i vettori \underline{f}_1 , \underline{f}_2 e \underline{f}_3 dopo la rotazione rimarranno uguali a sè stessi. In particolare sarà: $\underline{l}_1 \cdot \underline{l}_2 = \underline{f}_1 \cdot \underline{f}_2 = 0$ cioè $\mathbf{D}_{12} + \mathbf{D}_{21} = 0$ e quindi per analogia $\mathbf{D}_{13} + \mathbf{D}_{31} = 0$ e $\mathbf{D}_{23} + \mathbf{D}_{32} = 0$ cioè: $\epsilon_{12} = \epsilon_{13} = \epsilon_{23} = 0$, in accordo con la (D13).

In definitiva abbiamo che lo spostamento relativo di due punti qualsiasi di un corpo solido cristallino è determinato dal tensore ϵ le cui componenti sono definite dalle equazioni (D12), (D13). In particolare le componenti diagonali, chiamate nella letteratura con il termine inglese di “*tensile strains*” rappresentano i coefficienti di dilatazione lineare, mentre le componenti fuori della diagonale chiamate “*shearing strains*” rappresentano i coefficienti di dilatazione angolare.

Possiamo verificare l'effetto su un punto di coordinate x_1, x_2, x_3 , dovuto all'aumento di una componente diagonale dello strain (ad esempio ϵ_{22}) di una quantità $\delta\epsilon_{22}$, usando la

relazione (D10) che fornisce un incremento della coordinata x_2 pari a $x_2 \delta \epsilon_{22}$ cosicché le coordinate dopo l'aumento della deformazione divengono: $x_1, x_2(1 + \delta \epsilon_{22}), x_3$.

Se avessimo aumentato invece una componente non diagonale quale ad esempio ϵ_{13} le nuove coordinate sarebbero state: $x_1 + x_3 \delta \epsilon_{13}, x_2, x_3 + x_1 \delta \epsilon_{13}$.

Tutte le relazioni fin qui trovate sono rigorosamente valide per deformazioni infinitesime. Nel caso di deformazioni di entità elevata occorre conoscere l'andamento delle componenti di ϵ in tutto lo spazio.

Infatti questa conoscenza permette, mediante l'integrazione dell'eq. (D12) scritta con ϵ al posto di \mathbf{D} , di calcolare lo strain anche nel caso di spostamenti considerevoli o in situazioni di marcata disomogeneità.

IL TENSORE DEGLI SFORZI

Consideriamo un solido, riferito ad una terna cartesiana x_1, x_2, x_3 sul quale agisca un generico sistema di forze ed, al suo interno, isoliamo concettualmente un volumetto ΔV delimitato da una superficie chiusa S , il generico elemento della quale indicheremo con ΔS . Sul volumetto possono agire due tipi distinti di forze:

- a) forze di volume dovute all'azione di campi esterni al solido, proporzionali a ΔV attraverso dei coefficienti che agiscono come densità locali (di massa, di carica, di magnetizzazione ecc.);
- b) forze di superficie, che tengono conto di tutte le azioni esercitate sul materiale all'interno del volumetto da parte del materiale esterno a ΔV e per le quali faremo l'ipotesi che agiscano su ciascun elemento ΔS della superficie S che delimita ΔV .

Per formalizzare la descrizione di questa azione, tracciamo per ogni elemento ΔS facente parte di S il versore \underline{n} diretto lungo la normale esterna a ΔS cioè la normale a ΔS condotta dall'interno di ΔV verso l'esterno. La forza che il materiale posto all'esterno di ΔV esercita su ΔS dipenderà, in genere, sia dalla grandezza che dall'orientazione di ΔS . Supponiamo che la variazione spaziale della forza sia descritta da una funzione continua e derivabile; in particolare definiamo omogeneo un sistema di forze di superficie che a parità di orientazione di ΔS non vari da punto a punto di ΔV . Per precisare questa

definizione, notiamo che ciascun elemento ΔS presenta due facce: una interna cioè rivolta verso l'interno di ΔV e l'altra esterna.

Potremo allora considerare la forza esercitata dal materiale esterno a ΔV sul materiale posto all'interno come agente sulla faccia esterna di ΔS , mentre la forza esercitata dal materiale posto all'interno di ΔV agisce sulla faccia interna di ΔS . Un sistema di forze di superficie è detto omogeneo se la forza agente su una qualsiasi delle due facce di ΔS rimane la stessa per qualsiasi traslazione di ΔS parallela a se stessa all'interno di ΔV , a condizione cioè che l'orientazione di ΔS rimanga la stessa.

Una proprietà molto importante delle forze di superficie è stabilita dal seguente principio di Cauchy. Abbiamo visto che la forza $\Delta \underline{F}$ esercitata sulla faccia esterna di ΔS dipende dalla grandezza di ΔS e dalla sua orientazione, cioè dall'orientazione di \underline{n} . Il principio di Cauchy afferma che al tendere a zero di ΔS il rapporto $\Delta \underline{F}/\Delta S$ tende ad un limite definito che dipende dall'orientazione di ΔS (e quindi dall'orientazione di \underline{n}):

$$\underline{t}(\underline{n}) = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta \underline{F}}{\Delta S(\underline{n})} = \frac{d\underline{F}}{dS(\underline{n})} \quad (D15)$$

dove la notazione $\Delta \underline{F}/\Delta S(\underline{n})$ indica che il rapporto è calcolato per un elemento ΔS avente \underline{n} come normale esterna.

Notiamo anche che l'orientazione di \underline{t} in genere non coincide con l'orientazione di \underline{n} . Il vettore \underline{t} è chiamato sforzo (*stress*) e rappresenta la forza per unità di superficie, dovuta al materiale esterno a ΔV , che agisce sulla faccia esterna di ΔS . Lo sforzo \underline{t} può essere decomposto nelle sue componenti così da avere

$$\underline{t} = \underline{i}t_1 + \underline{j}t_2 + \underline{k}t_3$$

dove t_1 , t_2 e t_3 sono le proiezioni di \underline{t} sugli assi $\{x_k\}$.

Per vedere come può essere calcolato lo sforzo \underline{t} una volta assegnata la direzione \underline{n} , consideriamo il caso in cui ΔS sia parallela ad uno dei piani coordinati, ad esempio al piano $x_1 = \text{cost}$.

Se indichiamo con il vettore $\underline{\tau}_1$ lo sforzo agente su ΔS in queste condizioni (nota che lo sforzo che si esercita su un elemento di superficie ΔS di orientazione qualsiasi viene

indicato con $\underline{\tau}$ mentre se la superficie è parallela ad uno dei piani coordinati si usa la lettera greca $\underline{\tau}$) possiamo decomporre $\underline{\tau}_1$ nelle sue componenti lungo gli assi coordinati:

$$\underline{\tau}_1 = i\tau_{11} + j\tau_{12} + k\tau_{13} \quad (D16)$$

Avendo indicato con τ_{1j} la proiezione sull'asse x_j dello sforzo $\underline{\tau}_1$. Ripetendo le stesse considerazioni per due elementi di superficie paralleli rispettivamente ai piani $x_2 = \text{cost.}$ e $x_3 = \text{cost.}$ possiamo definire altre due grandezze vettoriali $\underline{\tau}_2$ e $\underline{\tau}_3$ che rappresentano gli sforzi che agiscono sugli altri due elementi di superficie paralleli ai piani coordinati (Fig. D1).

Quanto alle quantità scalari τ_{ml} definite dalla (D16) ed equazioni analoghe come componenti di un vettore vogliamo dimostrare che queste quantità, le quali a seconda dell'orientazione di $\underline{\tau}_1$, $\underline{\tau}_2$ e $\underline{\tau}_3$ hanno segno positivo o negativo, sono anche le componenti di un tensore simmetrico detto tensore degli sforzi.

La quantità τ_{kk} sono chiamate componenti normali dello sforzo mentre le quantità τ_{mh} ($m \neq h$) sono le componenti tangenziali.

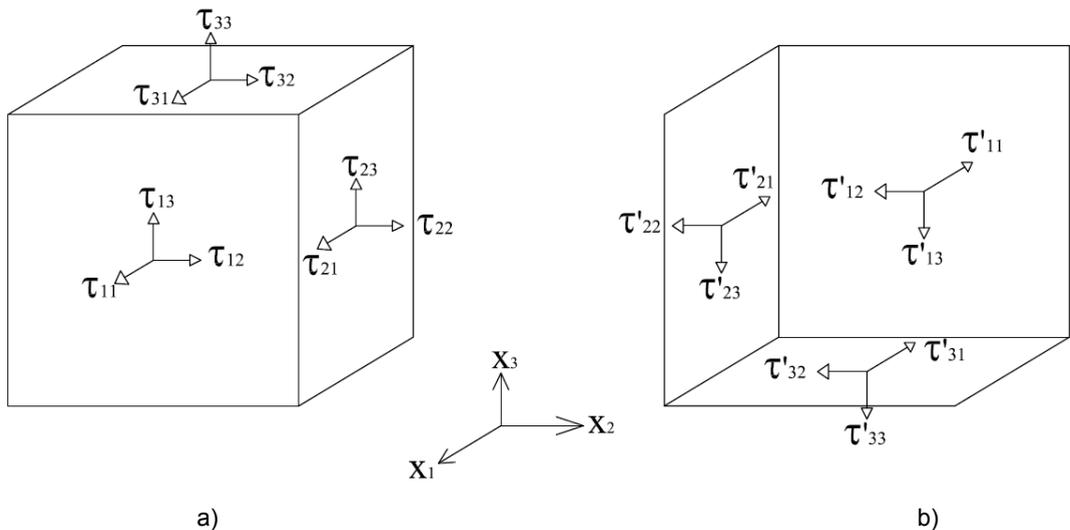


Fig. D1 – Gli sforzi che in regime omogeneo agiscono: a) sulle facce anteriori; b) sulle facce posteriori di un cubo elementare preso all'interno del solido. Le facce del cubetto sono parallele ai piani coordinati

Se le componenti normali sono dirette lungo le normali esterne lo sforzo corrisponderà ad una trazione; nel caso opposto avremo uno sforzo di compressione. Naturalmente queste definizioni si accordano con i concetti di trazione, compressione e sforzo tangenziale definiti nella meccanica dei solidi.

PROPRIETÀ DI SIMMETRIA DEL TENSORE DEGLI SFORZI

Per ricavare le componenti del tensore degli sforzi ricordiamo che le leggi di Newton stabiliscono che la variazione nel tempo della quantità di moto di un corpo è pari alla risultante di tutte le forze esterne agenti sul corpo. Questa legge e le definizioni introdotte precedentemente consentono di dedurre una importante proprietà degli sforzi. Consideriamo all'interno di un solido un volumetto ΔV delimitato da due superfici parallele, ciascuna di area ΔS , poste a distanza δl l'una dall'altra e da una superficie laterale. Se δl viene fatto tendere a zero mantenendo finito ΔS , il volume ΔV tende a zero e quindi sia le corrispondenti forze di volume che la quantità di moto di ΔV e la sua variazione nel tempo tendono anche esse a zero, così come tende a zero la superficie laterale di ΔV . Se indichiamo gli sforzi agenti nelle due facce con \underline{t}^+ e \underline{t}^- , la risultante delle forze esterne per unità di volume con \underline{f} e la derivata rispetto al tempo della quantità di moto per unità di volume con $\underline{\dot{p}}$, avremo

$$\underline{t}^+ \Delta S + \underline{t}^- \Delta S + \underline{f} \Delta V = \underline{\dot{p}} \Delta V$$

cioè al tendere a zero di δl

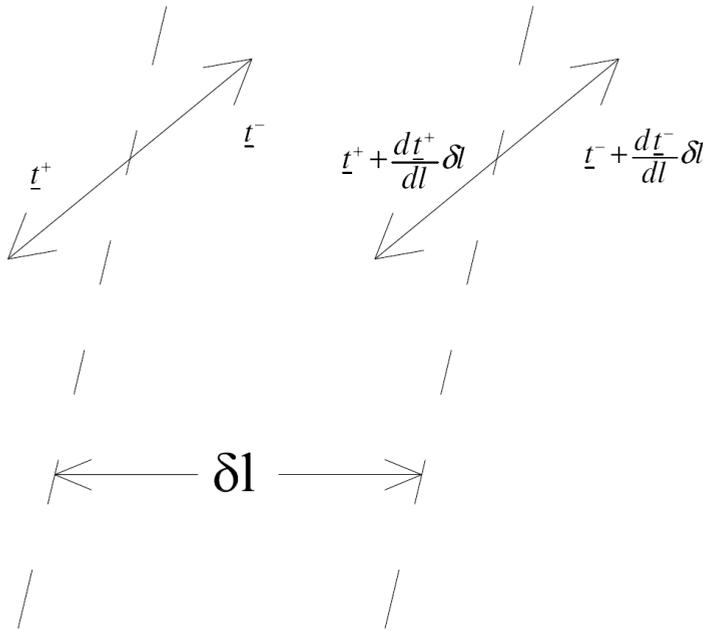
$$\left(\underline{t}^+ + \underline{t}^- \right) \Delta S = 0$$

da cui

$$\underline{t}^+ = -\underline{t}^- \tag{D17}$$

Al tendere a zero di δl le due superfici parallele tendono a coincidere cosicché \underline{t}^+ e \underline{t}^- si identificano con lo sforzo esercitato sulle due facce della stessa superficie da parte del materiale in cui è immerso l'elemento di superficie.

Quindi, se abbiamo due superfici parallele separate da una distanza δl finita ma sufficientemente piccola da poter arrestare gli sviluppi in serie al primo ordine, gli sforzi agenti sulle superfici in regime non omogeneo, ricordando l'ipotesi di continuità, saranno quelli mostrati in Fig. D2.



**Fig. D2 – Gli sforzi che in regime non omogeneo agiscono sulle facce di due superfici parallele poste all'interno di un corpo solido.
Le linee tratteggiate sono le tracce delle due superfici**

Possiamo ora far vedere che per un solido in equilibrio statico, le cui caratteristiche chimico-fisiche quali composizione, densità ecc. non variano da punto a punto, e quindi tale da risultare macroscopicamente omogeneo, e per il quale sia uguale a zero la risultante delle forze di volume, le componenti del tensore degli sforzi verificano la relazione:

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}$$

A questo scopo, supponendo per semplicità che lo stress sia omogeneo, consideriamo come mostrato in figura D1 un cubetto infinitesimo con gli spigoli orientati parallelamente ad una terna cartesiana ortogonale con l'origine posta al centro del cubetto. Indichiamo con τ_{ik} gli sforzi che agiscono sulle tre facce poste dalla parte positiva degli assi coordinati (facce anteriori) e con τ'_{ik} gli sforzi che agiscono sulle facce opposte (facce posteriori).

Avremo evidentemente nove componenti τ_{ik} e nove componenti τ'_{ik} per un totale di 18, dirette a tre a tre lungo il verso positivo ed il verso negativo degli assi coordinati. Ricordando che sul solido non agiscono forze di volume, e che si trova in quiete, cerchiamo le condizioni affinché permanga in questo stato.

Condizione necessaria e sufficiente è che le risultanti delle forze di superficie lungo i tre assi siano uguali a zero e che altrettanto avvenga per i rispettivi momenti rispetto agli assi coordinati. Raggruppando a coppie gli sforzi, consideriamo ad esempio l'asse x_2 lungo il quale agiscono τ_{12} e τ'_{12} , τ_{22} e τ'_{22} , τ_{32} e τ'_{32} . Affinché le risultanti delle forze lungo ciascuno dei tre assi siano uguali a zero deve essere:

$$\tau_{ij} = -\tau'_{ij} \quad (D18)$$

Questo significa che le forze che agiscono su facce opposte lungo la medesima direzione sono uguali in modulo ma hanno verso opposto.

Per quel che riguarda il momento rispetto agli assi, ad esempio rispetto ad x_1 , si deduce immediatamente che questo è nullo se $\tau_{23} = \tau_{32}$ e $\tau'_{23} = \tau'_{32}$ cioè se in generale vale la relazione:

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} \quad (D19)$$

In conseguenza della (D18) e della (D19) le componenti indipendenti delle forze di superficie che agiscono su un cubetto si riducono da 18 a 6 e cioè:

$$\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{13}, \tau_{22}, \tau_{23}, \tau_{33}.$$

Vogliamo ora far vedere che la relazione (D19) è valida anche se lo stress non è omogeneo ed il corpo non si trova in uno stato di quiete a causa della presenza di forze di volume. A questo scopo consideriamo un volumetto a forma di parallelepipedo rettangolo con centro nell'origine e spigoli di lunghezza δx_1 , δx_2 , δx_3 paralleli agli assi coordinati e scriviamo l'equazione del moto del volumetto.

Consideriamo innanzitutto le componenti normali dello stress con riferimento all'asse x_3 .

Sulle facce perpendicolari a questo asse le componenti normali e cioè dirette lungo x_3

saranno $\tau_{33} + \frac{\partial \tau_{33}}{\partial x_3} \frac{\delta x_3}{2}$ sulla faccia anteriore e $\tau'_{33} - \frac{\partial \tau'_{33}}{\partial x_3} \frac{\delta x_3}{2}$ sulla faccia posteriore

cosicché la forza risultante sarà pari alla somma di queste due componenti moltiplicata per l'area della faccia su cui agiscono. Ricordando la (D18), la componente normale della

forza lungo x_3 sarà uguale a $\frac{\partial \tau_{33}}{\partial x_3} \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3$. Lungo x_3 agiscono pure le componenti

tangenziali degli sforzi esercitati sulle altre due coppie di facce, pari rispettivamente a

$\frac{\partial \tau_{23}}{\partial x_2} \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3$ sulle facce perpendicolari ad x_2 e $\frac{\partial \tau_{13}}{\partial x_1} \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3$ sulle facce

perpendicolari ad x_1 (Fig. D3).

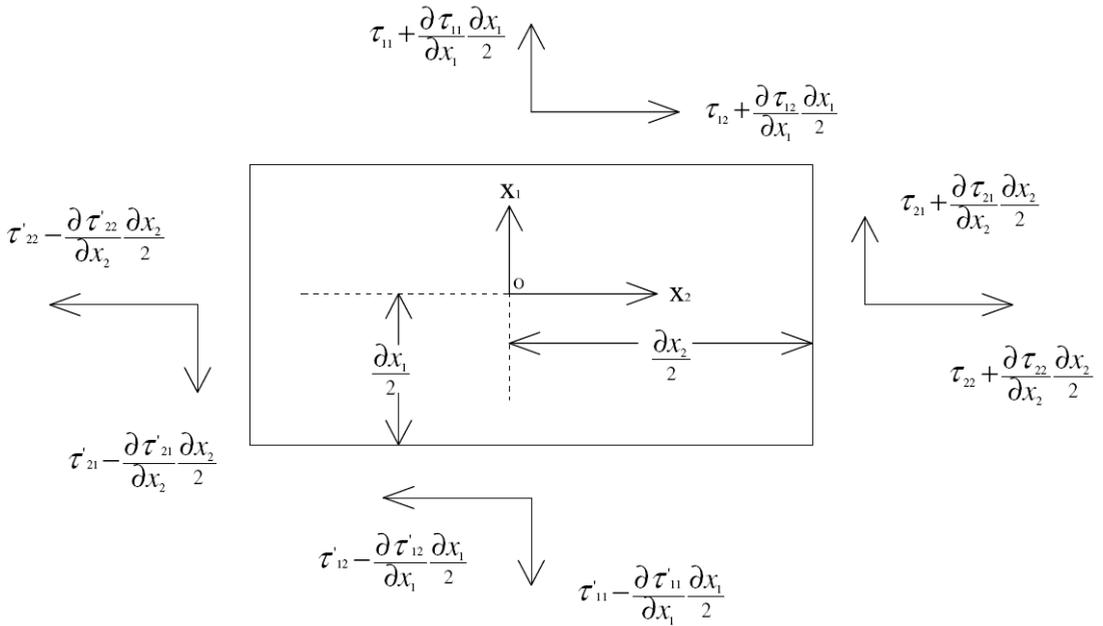


Fig. D3 - Le componenti dello sforzo in regime non omogeneo disposte lungo gli assi x_1 e x_2 che contribuiscono al momento angolare del parallelepipedo rispetto all'asse x_3 perpendicolare al piano della figura

Pertanto se la forza di volume possiede una componente pari a $g_3 \Delta V$ diretta lungo x_3 l'equazione del moto lungo questo asse sarà:

$$\left(\frac{\partial \tau_{13}}{\partial x_1} + \frac{\partial \tau_{23}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tau_{33}}{\partial x_3} \right) \Delta V + g_3 \Delta V = \rho \Delta V \ddot{x}_3$$

avendo indicato con ρ la densità di massa del solido e con ΔV il volume del parallelepipedo. Affinché il solido si trovi in equilibrio statico dovremo avere:

$$\frac{\partial \tau_{13}}{\partial x_1} + \frac{\partial \tau_{23}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tau_{33}}{\partial x_3} + g_3 = 0 \quad (D20)$$

e altre due equazioni analoghe per gli assi x_1 e x_2 . La (D20) è detta equazione di equilibrio e trova vasta applicazione nella meccanica dei solidi.

Tornando all'equazione (D19) per verificarne la validità in regime non omogeneo calcoliamo il momento delle forze che agiscono sul parallelepipedo rispetto, anche in questo caso, all'asse x_3 . Per calcolare questo momento è necessario definire il segno delle nove componenti dello sforzo $\underline{\tau}$ che agiscono sulle facce anteriori. Quanto alle componenti di $\underline{\tau}'$, il segno da attribuire loro è stabilito univocamente dalla relazione (D18). Per semplicità attribuiamo segno positivo alle componenti di $\underline{\tau}$. Le componenti aventi momento diverso da zero rispetto all'asse x_3 sono τ_{12} , τ'_{12} , τ_{21} e τ'_{21} . Ricordando la (D18) e la regola dei segni in un prodotto vettoriale il momento totale di queste forze rispetto all'asse x_3 è:

$$\begin{aligned} & \left\{ \left(\tau_{21} + \frac{\partial \tau_{21}}{\partial x_2} \frac{\delta x_2}{2} \right) \delta x_3 \delta x_1 \frac{\delta x_2}{2} - \left(\tau'_{21} - \frac{\partial \tau'_{21}}{\partial x_2} \frac{\delta x_2}{2} \right) \delta x_3 \delta x_1 \frac{\delta x_2}{2} \right\} + \\ & - \left\{ \left(\tau_{12} + \frac{\partial \tau_{12}}{\partial x_1} \frac{\delta x_1}{2} \right) \delta x_2 \delta x_3 \frac{\delta x_1}{2} - \left(\tau'_{12} - \frac{\partial \tau'_{12}}{\partial x_1} \frac{\delta x_1}{2} \right) \delta x_2 \delta x_3 \frac{\delta x_1}{2} \right\} = \quad (D21) \\ & = (\tau_{21} - \tau'_{21}) \delta x_1 \delta x_2 \delta x_3 = I_3 \ddot{\theta}_3 \end{aligned}$$

dove I_3 è il momento di inerzia del parallelepipedo rispetto all'asse x_3 (proporzionale come è noto alla quinta potenza di una opportuna dimensione lineare del parallelepipedo) e $\ddot{\theta}_3$ è l'accelerazione angolare intorno all'asse x_3 .

Facendo tendere a zero $\delta x_1, \delta x_2$ e δx_3 , $\ddot{\theta}_3$ divergerebbe con l'inverso del quadrato della dimensione lineare che figura nel momento di inerzia. Affinché ciò non avvenga deve valere la (D19) che rimane quindi dimostrata anche se lo sforzo non è omogeneo.

(Si noti che poichè è stata fatta l'ipotesi che il solido è omogeneo il punto di applicazione delle forze di volume coincide con l'origine del sistema di riferimento e pertanto le forze di volume non contribuiscono alla coppia che agisce sul parallelepipedo).

È opportuno notare che nella derivazione della (D21) è stata fatta l'ipotesi che le risultanti delle componenti dello sforzo passino tutte per il centro della rispettiva faccia.

Questa ipotesi è corretta solo nel caso che anche lo sforzo sia omogeneo; infatti in caso di disomogeneità degli sforzi il gradiente spaziale di ciascuna componente dello sforzo dà origine ad un piccolo effetto di disassamento di ciascuna risultante rispetto al centro di ogni faccia del parallelepipedo. Questo disassamento comporta l'esistenza di un piccolo contributo al momento, anche da parte di quelle componenti dello sforzo per le quali abbiamo assunto in prima approssimazione un braccio di leva uguale a zero. Anche questo contributo diventa trascurabile rispetto ai termini che figurano nella (D23) al tendere a zero delle dimensioni del parallelepipedo.

Siamo ora in grado di mostrare come la conoscenza delle quantità τ_{ij} permette di calcolare la forza che agisce su un elemento qualsiasi di superficie ΔS avente \underline{n} come normale esterna e facente parte di una superficie chiusa S .

Supponiamo di avere un solido sul quale agisca un sistema di sforzi omogeneo che si trovi in equilibrio statico e consideriamo al suo interno un tetraedro formato da tre superfici parallele ai piani coordinati e da una faccia triangolare di area ΔS (Fig. D4) la cui orientazione sia specificata dalla normale esterna \underline{n} avente coseni direttori n_1, n_2 e n_3 .

L'area dell'elemento di superficie parallelo al piano $x_1 = 0$ sarà $\Delta S_1 = n_1 \Delta S$.

Analogamente, per le altre due superfici parallele ai piani coordinati avremo $\Delta S_2 = n_2 \Delta S$ e $\Delta S_3 = n_3 \Delta S$ cosicché le risultanti r_i lungo i tre assi, delle forze agenti sulle facce parallele ai piani coordinati sono:

$$r_1 = -(\tau_{11} \Delta S_1 + \tau_{21} \Delta S_2 + \tau_{31} \Delta S_3)$$

$$r_2 = -(\tau_{12} \Delta S_1 + \tau_{22} \Delta S_2 + \tau_{32} \Delta S_3)$$

$$r_3 = -(\tau_{13} \Delta S_1 + \tau_{23} \Delta S_2 + \tau_{33} \Delta S_3)$$

con il segno negativo dovuto al fatto che le normali esterne alle tre facce hanno verso discorde rispetto agli assi coordinati.

Se il sistema degli sforzi non è omogeneo, i termini che tengono conto di questo fatto diventano trascurabili quando le dimensioni del tetraedro vengono fatte tendere a zero.

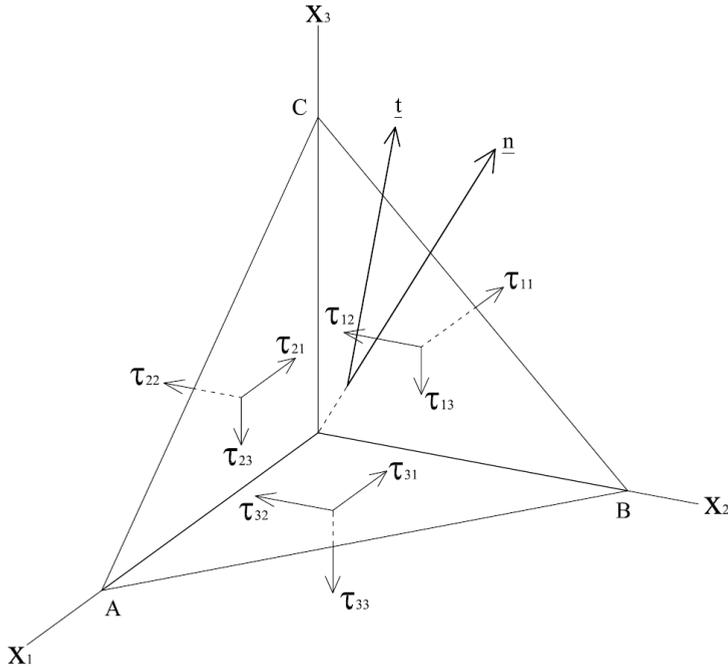


Fig. D4 – Gli sforzi che agiscono sulle facce di un tetraedro posto all’interno di un solido e delimitato dai tre piani coordinati e dalla faccia triangolare ABC

Quanto alla forza che agisce sulle faccia triangolare del tetraedro e che è pari a $\underline{t}(\underline{n}) \cdot \Delta S$ (dove $\underline{t}(\underline{n})$ è una quantità da determinare), questa è decomponibile in tre componenti parallele agli assi coordinati. In particolare la componente lungo x_1 sarà pari a $t_1(\underline{n}) \cdot \Delta S$ come abbiamo già visto.

Supponiamo infine che il corpo sia soggetto ad un forza \underline{f} per unità di volume con componente f_i lungo l’asse x_i . Sommando i vari contributi, se il solido è in equilibrio statico, per la risultante lungo l’asse x_1 delle forze agenti sul tetradro potremo scrivere:

$$r_1 = [-\tau_{11}n_1 - \tau_{21}n_2 - \tau_{31}n_3 + t_1(\underline{n})]\Delta S + f_1 dV = 0$$

Se esprimiamo ΔV come $\frac{1}{3}h\Delta S$ dove h è l’altezza del tetraedro avremo:

$$\Delta S \left[-\tau_{11}n_1 - \tau_{21}n_2 - \tau_{31}n_3 + t_1(\underline{n}) + \frac{1}{3}f_1h \right] = 0$$

da cui, essendo $\Delta S \neq 0$, si deduce:

$$-\tau_{11}n_1 - \tau_{21}n_2 - \tau_{31}n_3 + t_1(\underline{n}) + \frac{1}{3}f_1h = 0$$

Passando al limite per dimensioni del tetraedro che tendono a zero l'altezza h del tetraedro tende a zero e pertanto avremo:

$$\begin{aligned} [-\tau_{11}n_1 - \tau_{21}n_2 - \tau_{31}n_3 + t_1(\underline{n})] = 0 \text{ cioè} \\ t_1(\underline{n}) = \tau_{11}n_1 + \tau_{21}n_2 + \tau_{31}n_3 \end{aligned} \quad (D22)$$

Ragionamenti analoghi possono essere svolti per le altre due componenti lungo x_2 e x_3 .

Se il corpo non è in equilibrio statico la risultante delle forze è uguale alla derivata rispetto al tempo della quantità di moto del tetraedro. Poiché questa quantità di moto è proporzionale a ΔV , al tendere a zero delle dimensioni del tetraedro questo termine tende a zero e la (D22) è comunque verificata.

Concludiamo quindi che la conoscenza delle quantità τ_{ki} è necessaria e sufficiente per conoscere lo sforzo agente su una qualsiasi superficie di cui sia nota la normale \underline{n} . Poiché sia $t_1(\underline{n})$, $t_2(\underline{n})$ e $t_3(\underline{n})$ che n_1 , n_2 e n_3 sono le componenti di due vettori, la relazione (D22) è dello stesso tipo della relazione (D5) e ci assicura che le quantità τ_{ki} sono le componenti di un tensore simmetrico τ detto tensore degli sforzi.

SFORZO E DEFORMAZIONE IN COORDINATE CURVILINEE

Nelle considerazioni svolte fin qui abbiamo preso in esame solo sistemi di coordinate cartesiane. Tuttavia quando il problema fisico è tale che lo sforzo e la deformazione cui il sistema è sottoposto presentano particolari simmetrie spaziali quali, ad esempio, quelle esibite da un difetto puntiforme (simmetria sferica) o da una linea di dislocazione (simmetria cilindrica) risulta più semplice e maggiormente significativo utilizzare un sistema opportuno di coordinate curvilinee.

A questo scopo consideriamo uno spazio tridimensionale nel quale sia definita una terna cartesiana ortogonale $\{x_k\}$ destrorsa e tre funzioni $q_i\{x_k\}$ che possono essere risolte rispetto alle $\{x_k\}$. Se il quadrato della distanza infinitesima tra due punti P e P' verifica la (D4) le funzioni $\{q_i\}$ formano un sistema di coordinate dotate di particolari proprietà dette coordinate curvilinee ortogonali.

Per comprendere il significato di questa denominazione definiamo superfici coordinate le tre superfici aventi equazione $q_i = cost$ e linee coordinate le intersezioni a due a due tra le superfici coordinate, cioè le tre linee lungo le quali varia una sola coordinata q_k . Definiamo inoltre assi coordinati nel generico punto P le tangenti alle tre linee coordinate che si intersecano in quel punto orientate in modo tale da formare una terna destrorsa e osserviamo che in generale l'orientamento dei tre assi coordinati varierà al variare del punto P.

Nel caso particolare in cui gli assi coordinati siano mutuamente ortogonali e con lo stesso orientamento in tutti i punti dello spazio, la terna in questione forma un sistema di riferimento cartesiano. Se gli assi coordinati sono mutuamente ortogonali ma il loro orientamento varia da punto a punto dello spazio il sistema di coordinate curvilinee si dice ortogonale e localmente cartesiano.

Se nella equazione (D4) poniamo uguali a zero tutti i dq_j , tranne dq_i , e chiamiamo ds_i la distanza ds risultante, scegliendo le radici positive avremo:

$$ds_i = Q_i dq_i \quad (D23)$$

I tre segmenti infinitesimi ds_1 , ds_2 , e ds_3 , così definiti, e per i quali d'ora in poi assumiamo che valga la (D23), sono chiamati gli elementi infinitesimi delle linee coordinate nel punto P ed è evidente che sono paralleli ai tre assi coordinati che passano per lo stesso punto.

Come già detto è questo il caso delle coordinate cilindriche e delle coordinate polari sferiche.

Nel caso di coordinate curvilinee ortogonali è quindi possibile costruire in ciascun punto dello spazio con coordinate $\{q_i\}$ un sistema di riferimento localmente cartesiano x'_1 , x'_2 , x'_3 con i tre assi orientati come i tre assi coordinati e quindi come i tre elementi infinitesimi di linea ds_1 , ds_2 , e ds_3 .

Nel caso di coordinate cilindriche r , φ , ζ avremo:

$$\begin{aligned} \{x_k\} &= x_1, x_2, x_3 & ; & & \{q_i\} &= r, \varphi, \zeta & ; \\ x_1 &= r \cos \varphi & ; & & x_2 &= r \sin \varphi & ; & & x_3 &= \zeta \end{aligned}$$

$$Q_1^2 = Q_r^2 = 1 \quad ; \quad Q_2^2 = Q_\varphi^2 = r^2 \quad ; \quad Q_3^2 = Q_\zeta^2 = 1$$

L'orientamento degli assi coordinati (e quindi anche della terna locale degli x'_k) è la seguente: l'asse x'_1 è orientato nella direzione degli r crescenti, l'asse x'_2 è orientato nella direzione dei φ crescenti e l'asse x'_3 coincide con l'asse ζ (vedi fig. D5).

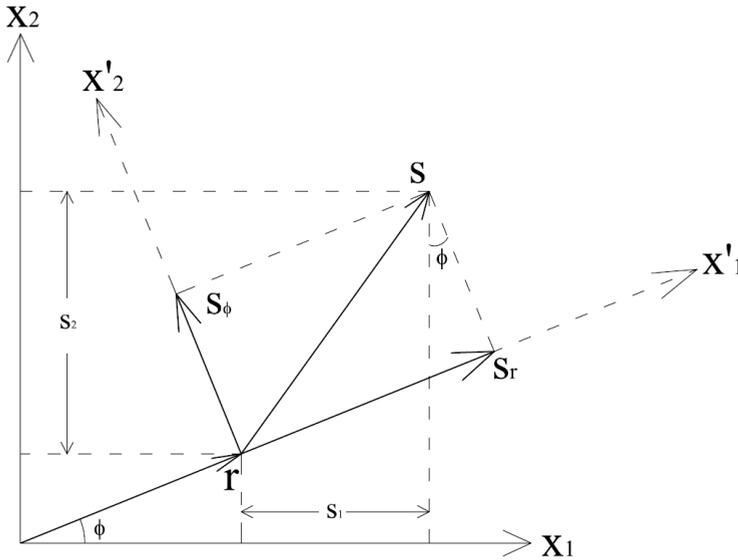


Fig. D5 - Le componenti dello spostamento nel piano x_1x_2 coincidente con il piano $x'_1x'_2$ in coordinate cilindriche. Gli assi x_3 e x'_3 coincidono e sono perpendicolari al piano della figura. s_r e s_φ sono componenti cilindriche, s_1 e s_2 sono componenti cartesiane

Sarà allora:

$$ds_r = dr \quad ; \quad ds_\varphi = r d\varphi \quad ; \quad ds_\zeta = d\zeta$$

Nel caso di coordinate polari sferiche r, ϑ, φ avremo:

$$\{x_k\} = x_1, x_2, x_3 \quad ; \quad \{q_i\} = r, \vartheta, \varphi \quad ;$$

$$x_1 = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad ; \quad x_2 = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad ; \quad x_3 = r \cos \vartheta$$

$$Q_1^2 = Q_r^2 = 1 \quad ; \quad Q_2^2 = Q_\vartheta^2 = r^2 \quad ; \quad Q_3^2 = Q_\varphi^2 = r^2 \sin^2 \vartheta$$

L'asse x'_1 è disposto lungo la direzione degli r crescenti, l'asse x'_2 è disposto lungo la direzione dei ϑ decrescenti e l'asse x'_3 è perpendicolare al piano che contiene x_3 e \underline{r} ed è orientato nel senso dei φ decrescenti (vedi fig. D6).

Avremo:

$$ds_r = dr \quad ; \quad ds_\vartheta = r d\vartheta \quad ; \quad ds_\varphi = r \sin \vartheta d\varphi$$

Poiché in ambedue i casi abbiamo definito localmente un sistema di assi cartesiani x'_1, x'_2, x'_3 le componenti T'_{kl} di un generico tensore del secondo ordine sono definite in maniera univoca e possono essere ottenute dalle componenti dello stesso tensore scritte in un qualsiasi altro sistema di riferimento cartesiano $\{x_k\}$ se è nota la matrice $[A]$ che lega le coordinate $\{x'_k\}$ con le coordinate $\{x_k\}$.

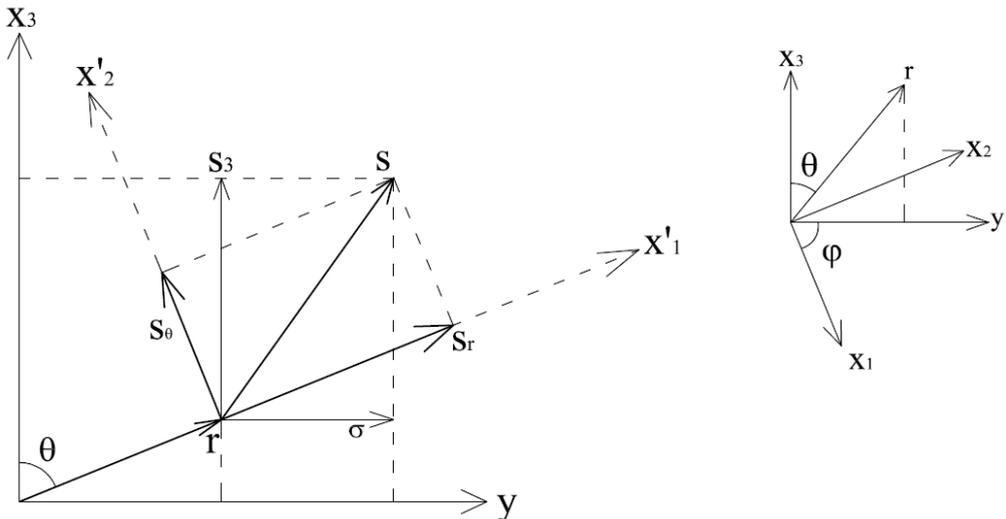


Fig. D6 - Le componenti dello spostamento nel piano x_3 , r in coordinate cartesiane ed in coordinate polari sferiche. L'asse y è parallelo alla proiezione di \underline{r} sul piano $x_3 = 0$ del riferimento cartesiano. s_r e s_0 sono componenti polari sferiche,

$$s_3 \text{ e } \sigma = (s_1^2 + s_2^2)^{\frac{1}{2}} \text{ sono componenti cartesiane.}$$

L'asse x'_3 è perpendicolare al piano della figura ed è diretto verso il lettore

Definiamo per ogni punto P tre vettori infinitesimi $d\underline{s}_i = \underline{u}_i ds_i$ dove gli \underline{u}_i sono tre versori paralleli agli assi coordinati. Ricordando che il quadrato della distanza è definito come $ds^2 = d\underline{r} \cdot d\underline{r}$, scrivendo $d\underline{r} = d\underline{s}_1 + d\underline{s}_2 + d\underline{s}_3$ si ottiene $ds^2 = ds_1^2 + ds_2^2 + ds_3^2$ e dalla (D23): $ds^2 = \sum_i Q_i^2 dq_i^2$. Questi risultati valgono se in un sistema di coordinate

curvilinee i tre assi coordinati in ciascun punto sono mutuamente ortogonali, cosicchè per la distanza tra due punti vale la relazione (D4). Per passare dal sistema delle $\{x_k\}$ al sistema dei tre assi coordinati che si intersecano nel punto P occorre conoscere i coseni degli angoli tra i due sistemi e più precisamente i coseni degli angoli tra le $\{x_k\}$ e i tre elementi infinitesimi delle linee coordinate. Poichè nel sistema delle $\{x_k\}$ qualsiasi elemento di linea $d\underline{s}$ può essere scritto:

$$d\underline{s} = i dx_1 + j dx_2 + k dx_3 = \sum_l d\underline{x}_l$$

il coseno dell'angolo tra $d\underline{s}$ e $d\underline{x}_l$ sarà $\cos(d\underline{s}, d\underline{x}_l) = \frac{dx_l}{ds}$ e per la (D23)

$$\cos(d\underline{s}_i, d\underline{x}_l) = \frac{1}{Q_i} \frac{dx_l}{dq_i}.$$

LE COORDINATE CILINDRICHE

Le componenti del tensore di stress scritte nel sistema delle coordinate cilindriche sono comunemente indicate con la seguente notazione:

$$\begin{aligned} \tau'_{11} = \tau_r & \quad ; & \tau'_{12} = \tau_{r\varphi} & \quad ; & \tau'_{13} = \tau_{r\zeta} & \quad ; & \tau'_{22} = \tau_\varphi \\ & & & & & & \\ & & \tau'_{23} = \tau_{\varphi\zeta} & \quad ; & \tau'_{33} = \tau_\zeta & . \end{aligned}$$

Analoga notazione si usa per il tensore delle deformazioni, anche esso simmetrico, $(\boldsymbol{\varepsilon}_r, \boldsymbol{\varepsilon}_{r\varphi}, \boldsymbol{\varepsilon}_{r\zeta}, \boldsymbol{\varepsilon}_\varphi, \boldsymbol{\varepsilon}_{\varphi\zeta}, \boldsymbol{\varepsilon}_\zeta)$.

La matrice della trasformazione da x_1, x_2, x_3 a x'_1, x'_2, x'_3 , è:

	x_1	x_2	x_3
x'_1	$\cos\varphi$	$\sin\varphi$	0
x'_2	$-\sin\varphi$	$\cos\varphi$	0
x'_3	0	0	1

con il coseno dell'angolo tra l'asse x'_i e l'asse x_j all'incrocio tra l' i -esima riga e la j -esima colonna.

Eseguendo la trasformazione per le componenti del tensore di stress si ottiene:

$$\tau_r = \tau_{11} \cos^2 \varphi + \tau_{22} \sin^2 \varphi + \tau_{12} \sin 2\varphi$$

$$\tau_\varphi = \tau_{11} \sin^2 \varphi + \tau_{22} \cos^2 \varphi - \tau_{12} \sin 2\varphi$$

$$\tau_{r\varphi} = (\tau_{22} - \tau_{11}) \sin \varphi \cos \varphi + \tau_{12} (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)$$

$$\tau_{r\zeta} = \tau_{13} \cos \varphi + \tau_{23} \sin \varphi$$

$$\tau_{\varphi\zeta} = -\tau_{13} \sin \varphi + \tau_{23} \cos \varphi$$

$$\tau_\zeta = \tau_{33}$$

Per scrivere il tensore delle deformazioni in coordinate cilindriche, sembrerebbe sufficiente copiare le equazioni precedenti sostituendo le componenti di τ con le componenti di ϵ .

Poiché però le componenti di ϵ , cioè la parte simmetrica delle derivate degli spostamenti, sono scritte in coordinate cilindriche conviene scrivere in coordinate cilindriche anche gli operatori differenziali che compaiono nella (D10) scritti in coordinate cartesiane. Sappiamo che:

$$x_1^2 + x_2^2 = r^2 \quad ; \quad \varphi = \operatorname{tg}^{-1} \frac{x_2}{x_1}. \text{ Quindi:}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x_1} = \cos \varphi \quad ; \quad \frac{\partial r}{\partial x_2} = \sin \varphi \quad ; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} = -\frac{\sin \varphi}{r} \quad ; \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} = \frac{\cos \varphi}{r} \end{aligned} \quad (D24)$$

Inoltre:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial r}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial r}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Sostituendo in queste espressioni la (D24) abbiamo:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial x_2} = \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (D25)$$

Se le componenti dello spostamento in coordinate cilindriche sono scritte come s_r, s_φ e s_ζ e le stesse componenti in coordinate cartesiane sono scritte come s_1, s_2 e s_3 avremo (vedi fig. D6):

$$s_1 = s_r \cos \varphi - s_\varphi \sin \varphi \quad ; \quad s_2 = s_r \sin \varphi + s_\varphi \cos \varphi \quad ; \quad s_3 = s_\zeta \quad (D26)$$

Le definizioni (D10) e (D13) forniscono

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{11} = \frac{\partial s_1}{\partial x_1} \quad ; \quad \boldsymbol{\varepsilon}_{22} = \frac{\partial s_2}{\partial x_2} \quad ; \quad \boldsymbol{\varepsilon}_{12} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_1}{\partial x_2} + \frac{\partial s_2}{\partial x_1} \right) \quad (D27)$$

e così via.

A titolo di esempio eseguiamo il calcolo di $\boldsymbol{\varepsilon}_r$. Applicando la relazione (D8) e utilizzando la matrice della trasformazione dagli $\{x_k\}$ agli $\{x'_k\}$ possiamo scrivere:

$$\boldsymbol{T}'_{kl} = \sum_{ij} a_{kl} a_{ij} \boldsymbol{T}_{kl} \quad \text{da cui:}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}'_{11} = \boldsymbol{\varepsilon}_r = a_{11} a_{11} \boldsymbol{\varepsilon}_{11} + a_{11} a_{12} \boldsymbol{\varepsilon}_{12} + a_{12} a_{11} \boldsymbol{\varepsilon}_{21} + a_{12} a_{12} \boldsymbol{\varepsilon}_{22}$$

vale a dire:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_r = \boldsymbol{\varepsilon}_{11} \cos^2 \varphi + \boldsymbol{\varepsilon}_{22} \sin^2 \varphi + \boldsymbol{\varepsilon}_{12} \sin 2\varphi \quad (D28)$$

Sostituendo la (D25) nella (D27) si ottiene:

$$\varepsilon_{11} = \cos \varphi \frac{\partial s_1}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial s_1}{\partial \varphi} \quad ; \quad \varepsilon_{22} = \sin \varphi \frac{\partial s_2}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial s_2}{\partial \varphi}$$

$$\varepsilon_{12} = \frac{1}{2} \left(\sin \varphi \frac{\partial s_1}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial s_1}{\partial \varphi} + \cos \varphi \frac{\partial s_2}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial s_2}{\partial \varphi} \right)$$

Sostituendo queste espressioni nella (D28) si ha:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \cos^2 \varphi \left(\cos \varphi \frac{\partial s_1}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial s_1}{\partial \varphi} \right) + \sin^2 \varphi \left(\sin \varphi \frac{\partial s_2}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial s_2}{\partial \varphi} \right) + \\ &\sin \varphi \cos \varphi \left(\sin \varphi \frac{\partial s_1}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial s_1}{\partial \varphi} + \cos \varphi \frac{\partial s_2}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial s_2}{\partial \varphi} \right) = \cos \varphi \frac{\partial s_1}{\partial r} + \sin \varphi \frac{\partial s_2}{\partial r} \end{aligned} \quad (D29)$$

Sostituendo la (D26) nella (D29):

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \cos \varphi \left[\frac{\partial (s_r \cos \varphi - s_\varphi \sin \varphi)}{\partial r} \right] + \sin \varphi \left[\frac{\partial (s_r \sin \varphi + s_\varphi \cos \varphi)}{\partial r} \right] = \\ &= \cos^2 \varphi \frac{\partial s_r}{\partial r} - \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial s_\varphi}{\partial r} + \sin^2 \varphi \frac{\partial s_r}{\partial r} + \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial s_\varphi}{\partial r} = \frac{\partial s_r}{\partial r} \end{aligned}$$

Eseguendo gli stessi calcoli per tutte le componenti indipendenti del tensore degli spostamenti si ottiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \frac{\partial s_r}{\partial r} \quad ; \quad \varepsilon_{r\varphi} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_\varphi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial s_r}{\partial \varphi} - \frac{s_\varphi}{r} \right) \quad ; \quad \varepsilon_\varphi = \frac{1}{r} \left(s_r + \frac{\partial s_\varphi}{\partial \varphi} \right) \\ & ; \quad \varepsilon_{r\zeta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_r}{\partial \zeta} + \frac{\partial s_\zeta}{\partial r} \right) \quad ; \quad \varepsilon_{\varphi\zeta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_\varphi}{\partial \zeta} + \frac{1}{r} \frac{\partial s_\zeta}{\partial \varphi} \right) \quad ; \quad (D30) \\ & \quad \quad \quad \varepsilon_\zeta = \frac{\partial s_\zeta}{\partial \zeta} \end{aligned}$$

LE COORDINATE POLARI SFERICHE

Introduciamo la notazione (valida anche per il tensore $\boldsymbol{\varepsilon}$):

$$\begin{aligned} \tau'_{11} = \tau_r & \quad ; & \quad \tau'_{12} = \tau_{r,\vartheta} & \quad ; & \quad \tau'_{13} = \tau_{r\varphi} & \quad ; & \quad \tau'_{22} = \tau_\vartheta \\ & & & & & & & \\ & & \tau'_{23} = \tau_{\vartheta\varphi} & \quad ; & \quad \tau'_{33} = \tau_\varphi & & & \end{aligned}$$

La matrice della trasformazione da x_1, x_2, x_3 a x'_1, x'_2, x'_3 , è:

	x_1	x_2	x_3
x'_1	$\sin\vartheta\cos\varphi$	$\sin\vartheta\sin\varphi$	$\cos\vartheta$
x'_2	$\cos\vartheta\cos\varphi$	$\cos\vartheta\sin\varphi$	$-\sin\vartheta$
x'_3	$-\sin\varphi$	$\cos\varphi$	0

Eseguendo la trasformazione per il tensore degli sforzi si ottiene:

$$\begin{aligned} \tau_r = & \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \tau_{11} + \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi \tau_{12} + \\ & + \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \tau_{22} + \sin 2\vartheta \sin \varphi \tau_{23} + \\ & + \sin 2\vartheta \cos \varphi \tau_{13} + \cos^2 \vartheta \tau_{33} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau_\vartheta = & \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi \tau_{11} + \cos^2 \vartheta \sin 2\varphi \tau_{12} + \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi \tau_{22} + \\ & - \sin 2\vartheta \cos \varphi \tau_{13} - \sin 2\vartheta \sin \varphi \tau_{23} + \sin^2 \vartheta \tau_{33} \end{aligned}$$

$$\tau_\varphi = \sin^2 \varphi \tau_{11} + \cos^2 \varphi \tau_{22} - \sin 2\varphi \tau_{12}$$

$$\begin{aligned} \tau_{r,\vartheta} = & \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \cos^2 \varphi \tau_{11} + \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \sin 2\varphi \tau_{12} + \cos \varphi \cos 2\vartheta \tau_{13} + \\ & + \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \sin^2 \varphi \tau_{22} + \cos 2\vartheta \sin \varphi \tau_{23} - \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \tau_{33} \end{aligned}$$

(D31)

$$\begin{aligned}
 \tau_{r\varphi} &= -\frac{1}{2} \sin \vartheta \sin 2\varphi \tau_{11} + \cos^2 \vartheta \sin 2\varphi \tau_{12} + \\
 &\quad - \sin 2\vartheta \cos \varphi \tau_{13} + \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi \tau_{22} + \\
 &\quad - \sin 2\vartheta \sin \varphi \tau_{23} + \sin^2 \vartheta \tau_{33} \\
 \tau_{\vartheta\varphi} &= -\frac{1}{2} \cos \vartheta \sin 2\varphi \tau_{11} + \cos \vartheta \cos 2\varphi \tau_{12} + \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sin \vartheta \sin 2\varphi \tau_{22} + \sin \vartheta \sin \varphi \tau_{31} - \sin \vartheta \cos \varphi \tau_{32}
 \end{aligned}$$

e per il tensore degli spostamenti

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_r &= \frac{\partial s_r}{\partial r} \quad ; \quad \varepsilon_{r\vartheta} = \frac{1}{r} \frac{\partial s_r}{\partial \vartheta} + \frac{\partial s_\vartheta}{\partial r} - \frac{s_\vartheta}{r} \quad ; \\
 \varepsilon_\vartheta &= \frac{s_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial s_\vartheta}{\partial \vartheta} \\
 \varepsilon_{r\varphi} &= \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial s_r}{\partial \varphi} + \frac{\partial s_\varphi}{\partial r} - \frac{s_\varphi}{r} \quad ; \quad \varepsilon_\varphi = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial s_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{s_r}{r} + \frac{s_\vartheta \cos \vartheta}{r \sin \vartheta} \\
 \varepsilon_{\vartheta\varphi} &= \frac{1}{r} \left(\frac{\partial s_\varphi}{\partial \vartheta} - \frac{s_\varphi \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial s_\vartheta}{\partial \varphi}
 \end{aligned} \tag{D32}$$

LE COSTANTI ELASTICHE

A partire da questo punto tutte le considerazioni che seguono si intendono riferite a sistemi sui quali viene esercitato uno sforzo omogeneo e che sviluppano uno stato di deformazione anche esso omogeneo. Questa situazione può essere facilmente generalizzata in caso di sforzo e deformazione non omogenei, suddividendo il sistema in tanti sottosistemi sufficientemente piccoli da assicurare che sia lo sforzo che la deformazione risultino pressochè omogenei in ogni sottosistema. Inoltre salvo esplicito diverso avviso tutte le grandezze si intendono riferite a trasformazioni isoterme.

Semplici esperienze mostrano che l'applicazione di una forza ad un corpo solido dà origine ad una deformazione che è apparentemente reversibile se si rimane al di sotto di una certa soglia.

Ad esempio se un cilindro di lunghezza l è caricato in trazione con una forza \underline{t} , l'allungamento relativo, definito come $|\varepsilon| = dl/l$, risulta direttamente proporzionale al modulo di \underline{t} e inversamente proporzionale alla sezione σ del cilindro, attraverso un coefficiente s chiamato cedevolezza (legge di Hooke). Analogamente possiamo considerare la forza applicata proporzionale all'allungamento relativo attraverso un coefficiente c chiamato rigidità. Sarà pertanto: $|\varepsilon| = s|\underline{t}|/\sigma$; $|\underline{t}| = c\sigma|\varepsilon|$. Queste relazioni possono essere generalizzate introducendo i tensori simmetrici dello sforzo ($\boldsymbol{\tau}$) e della deformazione ($\boldsymbol{\varepsilon}$) e richiedendo che tra di essi sussista una relazione tensoriale. A questo scopo vengono introdotti due tensori del quarto ordine \mathbf{s}' e \mathbf{c}' definiti dalle relazioni:

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} s'_{ijkl} \tau_{kl} \quad (D34)$$

$$\tau_{ij} = \sum_{kl} c'_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (D35)$$

Le componenti di \mathbf{s}' sono chiamate moduli di cedevolezza e le componenti di \mathbf{c}' moduli di rigidità. Poichè come abbiamo visto i tensori $\boldsymbol{\tau}$ e $\boldsymbol{\varepsilon}$ sono simmetrici, ciascuno di essi ha al massimo sei componenti indipendenti, cosicchè le equazioni precedenti possono essere interpretate nell'ambito dell'algebra delle matrici, come atte a definire la relazione che intercorre tra due vettori a sei dimensioni, ciascuno dei quali, moltiplicato per una matrice 6×6 , si trasforma nell'altro.

Per vedere come si passa dai tensori alle matrici scriviamo per esteso la componente ε_{ij} tenendo presente che sia il tensore dello sforzo che quello della deformazione sono simmetrici. Avremo:

$$\varepsilon_{ij} = s'_{ij11} \tau_{11} + s'_{ij22} \tau_{22} + s'_{ij33} \tau_{33} + (s'_{ij12} + s'_{ij21}) \tau_{12} + (s'_{ij13} + s'_{ij31}) \tau_{13} + (s'_{ij23} + s'_{ij32}) \tau_{23} \quad (D33)$$

Poichè s'_{ijkl} e s'_{ijlk} compaiono sempre come somma e mai separati possiamo definire due nuove componenti s_{ijkl} e s_{ijlk} tali che:

$$s_{ijkl} = s_{ijlk} = \frac{1}{2} (s'_{ijkl} + s'_{ijlk}) \quad (D34)$$

Ripetendo lo stesso ragionamento per ε_{ji} si ottiene una espressione analoga alla (D34)

con l'unica differenza che al posto della coppia di indici i e j compare la coppia j, i :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ji} &= s'_{jii1}\tau_{11} + s'_{jii2}\tau_{22} + s'_{jii3}\tau_{33} + (s'_{ji12} + s'_{ji21})\tau_{12} + (s'_{ji13} + s'_{ji31})\tau_{13} + (s'_{ji23} + s'_{ji32})\tau_{23} = \\ &= s'_{jii1}\tau_{11} + s'_{jii2}\tau_{22} + s'_{jii3}\tau_{33} + 2s_{ji12}\tau_{12} + 2s_{ji13}\tau_{13} + 2s_{ji23}\tau_{23}\end{aligned}\quad (D35)$$

Confrontando la (D34) con la (D35) la condizione di simmetria $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ può essere soddisfatta introducendo due nuove componenti s_{jikl} e s_{jilk} uguali tra loro e tali che:

$$s_{jikl} = s_{jilk} = \frac{1}{2}(s'_{jikl} + s'_{jilk}) = \frac{1}{2}(s'_{ijkl} + s'_{ijlk}) = s_{ijkl} = s_{ijlk}\quad (D36)$$

Utilizzando le definizioni (D34) e (D36) è possibile sostituire il tensore s' con il tensore simmetrico s anche esso del quarto ordine e quindi con 36 componenti indipendenti rispetto alle 81 totali. Il ragionamento fatto per s' può essere ripetuto per c' che viene sostituito con il tensore simmetrico c tale che:

$$c_{ijkl} = c_{jilk} = \frac{1}{2}(c'_{ijkl} + c'_{jilk}) = c_{ijkl} = c_{jilk} = \frac{1}{2}(c'_{ijkl} + c'_{jilk})\quad (D37)$$

È chiaro quindi che al posto di due tensori simmetrici del secondo ordine che si trasformano l'uno nell'altro mediante due tensori del quarto ordine, possiamo sostituire due vettori a sei dimensioni ciascuno che si trasformano l'uno nell'altro mediante moltiplicazione per una matrice 6×6 o per la sua inversa. Questo punto di vista permette di semplificare la notazione evitando di introdurre componenti con quattro indici.

Definiamo due vettori $\underline{\sigma}$ e $\underline{\varepsilon}$ con componenti:

$$\sigma_1 = \tau_{11} \quad ; \quad \sigma_2 = \tau_{22} \quad ; \quad \sigma_3 = \tau_{33} \quad ;$$

$$\sigma_4 = \tau_{32} = \tau_{23} \quad ; \quad \sigma_5 = \tau_{31} = \tau_{13} \quad ; \quad \sigma_6 = \tau_{12} = \tau_{21}$$

Per le componenti dello strain le corrispondenze sono:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{11} \quad ; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{22} \quad ; \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_{33} \quad ;$$

$$\frac{1}{2}\varepsilon_4 = \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} \quad ; \quad \frac{1}{2}\varepsilon_5 = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} \quad ; \quad \frac{1}{2}\varepsilon_6 = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}$$

In questo modo le componenti dello sforzo e della deformazione vengono scritte con un unico suffisso che va da 1 a 6. Allo stesso tempo ciascuna coppia di indici dei tensori \mathbf{e} e \mathbf{s} si contrae in un solo indice: i e j si contraggono in m ; k e l si contraggono in n secondo lo schema usato per σ e τ :

$$\begin{array}{ccccccc} 1,1 \rightarrow 1 & ; & 2,2 \rightarrow 2 & ; & 3,3 \rightarrow 3 & ; & 3,2 \rightarrow 4 \\ 2,3 \rightarrow 4 & ; & 3,1 \rightarrow 5 & ; & 1,3 \rightarrow 5 & ; & 1,2 \rightarrow 6 & ; & 2,1 \rightarrow 6. \end{array}$$

Introducendo degli opportuni fattori numerici di cui vedremo la ragione si ha, in definitiva la seguente corrispondenza:

- $\mathbf{s}_{ijkl} = s_{mn}$ se m e n sono compresi tra 1 e 3. Es.: $\mathbf{s}_{1133} = s_{13}$;

- $\mathbf{s}_{ijkl} = \frac{1}{2} s_{mn}$ se m o n , ma non tutti e due sono 4,5 o 6. Es.:

$$\mathbf{s}_{1132} = \frac{1}{2} s_{14} ;$$

- $\mathbf{s}_{ijkl} = \frac{1}{4} s_{mn}$ se sia m che n sono 4,5 o 6. Es.: $\mathbf{s}_{1332} = \frac{1}{4} s_{54}$; $\mathbf{s}_{2321} = \frac{1}{4} s_{46}$

È importante avere presente che mentre \mathbf{s}_{ijkl} e grandezze analoghe sono le componenti di un tensore che se si effettua un cambio di coordinate si trasformano come specificato dalle relazioni (D8) e (D9), le quantità s_{mn} sono gli elementi di una matrice cioè sono le grandezze che mettono in relazione tra di loro due sistemi di riferimento e per le quali non ha senso parlare di trasformazione da un sistema di riferimento ad un altro.

La funzione dei coefficienti numerici diviene chiara se si scrive per esteso l'equazione (D34) nella nuova notazione.

Usando $\boldsymbol{\varepsilon}_{11}$ come esempio abbiamo in notazione tensoriale:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{11} = \mathbf{s}'_{1111} \boldsymbol{\tau}_{11} + \mathbf{s}'_{1112} \boldsymbol{\tau}_{21} + \mathbf{s}'_{1113} \boldsymbol{\tau}_{13} + \mathbf{s}'_{1121} \boldsymbol{\tau}_{21} + \mathbf{s}'_{1122} \boldsymbol{\tau}_{22} + \mathbf{s}'_{1123} \boldsymbol{\tau}_{23} + \mathbf{s}'_{1131} \boldsymbol{\tau}_{31} + \mathbf{s}'_{1132} \boldsymbol{\tau}_{32} + \mathbf{s}'_{1133} \boldsymbol{\tau}_{33}$$

Nella notazione con gli indici contratti $\boldsymbol{\varepsilon}_{11}$ si scrive:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{11} = \varepsilon_1 = s_{11} \sigma_1 + \frac{1}{2} s_{16} \sigma_6 + \frac{1}{2} s_{15} \sigma_5 + \frac{1}{2} s_{16} \sigma_6 +$$

$$+ s_{12}\sigma_2 + \frac{1}{2}s_{14}\sigma_4 + \frac{1}{2}s_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2}s_{14}\sigma_4 + s_{13}\sigma_3 = \sum_j s_{1j}\sigma_j$$

Allo stesso modo, facendo un altro esempio:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{23} = \frac{1}{2}\varepsilon_4 = & \frac{1}{2}s_{41}\sigma_1 + \frac{1}{4}s_{46}\sigma_6 + \frac{1}{4}s_{45}\sigma_5 + \frac{1}{4}s_{46}\sigma_6 + \\ & + \frac{1}{2}s_{42}\sigma_2 + \frac{1}{4}s_{44}\sigma_4 + \frac{1}{4}s_{45}\sigma_5 + \frac{1}{4}s_{44}\sigma_4 + \frac{1}{2}s_{43}\sigma_3 \end{aligned}$$

Quindi:

$\varepsilon_4 = \sum_j s_{4j}\sigma_j$. Più in generale sarà:

$$\varepsilon_i = \sum_j s_{ij}\sigma_j \quad (D38)$$

Per le componenti del tensore \mathbf{c} non è necessario introdurre fattori numerici.

È sufficiente porre: $c_{ijkl} = c_{mn}$ con le solite regole per la contrazione degli indici (11→1; 21→6; 22→2; ecc.) per ottenere:

$$\sigma_i = \sum_j c_{ij}\varepsilon_j \quad (D39)$$

Passando all'algebra delle matrici, la (D38) equivale a scrivere: $\underline{\varepsilon} = [S] \underline{\sigma}$ e la (D39) equivale a scrivere $\underline{\sigma} = [C] \underline{\varepsilon}$. I 36 elementi di [S] e di [C] sono chiamati coefficienti o moduli di rigidità isoterma. Tutte queste grandezze sono anche chiamate collettivamente costanti o moduli elastici.

L'EQUAZIONE FONDAMENTALE DELLA TERMODINAMICA PER I SOLIDI ELASTICI

Facendo sempre riferimento ad un solido cristallino nel quale sforzo e deformazione siano omogenei e sufficientemente piccoli possiamo calcolare il lavoro compiuto dalle forze che agiscono su un solido quando la deformazione viene incrementata di una quantità infinitesima mantenendo costante la temperatura del sistema.

A questo scopo consideriamo un cubetto di lato δ con gli spigoli paralleli agli assi coordinati e con il centro posto nell'origine di un sistema di assi cartesiani (Fig. D7).

(per chiarezza la Fig. D7 mostra la proiezione del cubetto sul piano x_1, x_2 dopo l'incremento delle sole componenti $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{12}$ e ε_{13} della deformazione).

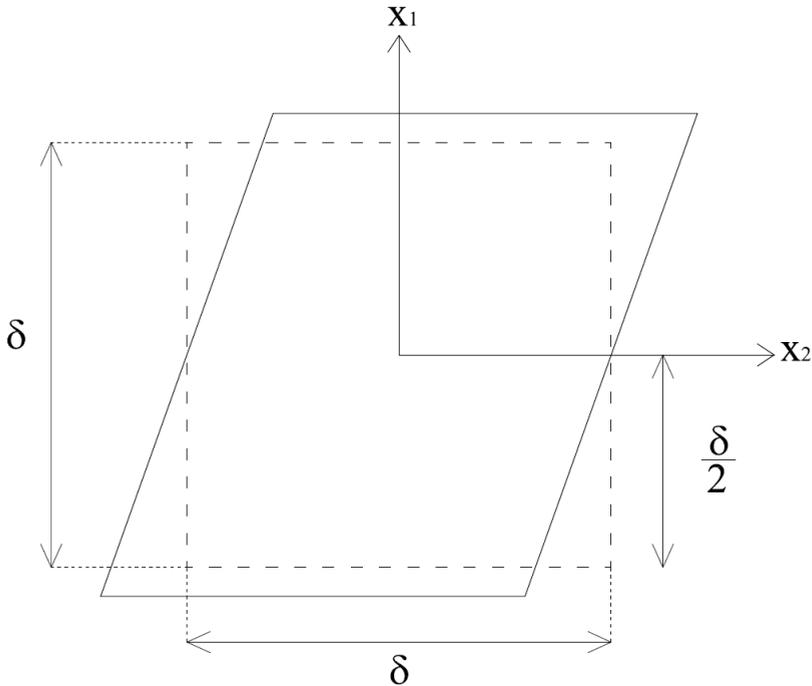


Fig. D7 - La proiezione del volume a forma di cubetto sul piano x_1, x_2 prima (linee tratteggiate) e dopo (linee continue) l'incremento della deformazione di $d\varepsilon_{11}, d\varepsilon_{12}$ e $d\varepsilon_{13}$. Dopo la deformazione c'è uno spostamento del cubetto anche lungo l'asse x_3 perpendicolare al piano della figura

Al centro delle due facce perpendicolari all'asse x_i siano applicati gli sforzi $\tau_{11}, \tau_{12}, \tau_{13}$ e $\tau'_{11}, \tau'_{12}, \tau'_{13}$. Supponiamo di incrementare tutte le componenti della deformazione di una quantità infinitesima. Le due facce perpendicolari all'asse x_i si muoveranno l'una verso gli x_i positivi e l'altra verso gli x_i negativi di una quantità pari a $\frac{\delta}{2} d\varepsilon_{11}$ se $d\varepsilon_{11}$ è l'incremento della componente diagonale della deformazione.

Inoltre i centri delle stesse facce si sposteranno nel modo seguente: il centro della faccia che interseca il verso positivo dell'asse x_i (faccia superiore) si sposterà verso gli x_2 e gli

x_3 positivi; il centro della faccia che interseca il verso negativo dell'asse x_1 , si sposterà verso gli x_2 e gli x_3 negativi. Gli spostamenti saranno pari a $\pm \frac{\delta}{2} d\boldsymbol{\varepsilon}_{12}$ e $\pm \frac{\delta}{2} d\boldsymbol{\varepsilon}_{13}$.

In definitiva, i centri delle due facce inizialmente posti sull'asse x_1 con coordinate $\pm i \frac{\delta}{2}$ si sposteranno di una quantità

$$\Delta \underline{s} = \pm \left[i \frac{\delta}{2} d\boldsymbol{\varepsilon}_{11} + j \frac{\delta}{2} d\boldsymbol{\varepsilon}_{12} + k \frac{\delta}{2} d\boldsymbol{\varepsilon}_{13} \right]$$

Il lavoro totale compiuto sulle due facce sarà:

$$\begin{aligned} \delta L &= \delta^2 \left[\boldsymbol{\tau}_{11} \frac{\delta}{2} d\boldsymbol{\varepsilon}_{11} + \boldsymbol{\tau}_{12} \frac{\delta}{2} d\boldsymbol{\varepsilon}_{12} + \boldsymbol{\tau}_{13} \frac{\delta}{2} d\boldsymbol{\varepsilon}_{13} \right] + \\ &+ \delta^2 \left[(-\boldsymbol{\tau}_{11}) \left(-\frac{\delta}{2} \right) d\boldsymbol{\varepsilon}_{11} + (-\boldsymbol{\tau}_{12}) \left(-\frac{\delta}{2} \right) d\boldsymbol{\varepsilon}_{12} + (-\boldsymbol{\tau}_{13}) \left(-\frac{\delta}{2} \right) d\boldsymbol{\varepsilon}_{13} \right] = \\ &= \delta^3 (\boldsymbol{\tau}_{11} d\boldsymbol{\varepsilon}_{11} + \boldsymbol{\tau}_{12} d\boldsymbol{\varepsilon}_{12} + \boldsymbol{\tau}_{13} d\boldsymbol{\varepsilon}_{13}) \end{aligned}$$

Risultati analoghi si ottengono per le facce perpendicolari ad x_2 ed x_3 . Ricordando la definizione del vettore $\underline{\sigma}$ e del vettore $\underline{\varepsilon}$ possiamo scrivere

$$\begin{aligned} dL &= dL_1 + dL_2 + dL_3 = \\ &= \delta^3 \left[\sigma_1 d\varepsilon_1 + \frac{1}{2} \sigma_6 d\varepsilon_6 + \frac{1}{2} \sigma_5 d\varepsilon_5 + \frac{1}{2} \sigma_6 d\varepsilon_6 + \sigma_2 d\varepsilon_2 + \frac{1}{2} \sigma_4 d\varepsilon_4 + \frac{1}{2} \sigma_5 d\varepsilon_5 + \frac{1}{2} \sigma_4 d\varepsilon_4 + \sigma_3 d\varepsilon_3 \right] \\ &= \delta^3 \left[\sum_i \sigma_i d\varepsilon_i \right]. \end{aligned}$$

Se poniamo $\delta^3 = V_0$ otteniamo

$$dL = V_0 \sum_i \sigma_i d\varepsilon_i \quad (\text{D40})$$

Se nella (A9) tutti i termini relativi al lavoro dei campi di forza sono riferiti a campi esterni conservativi cosicché la somma di termini $p_i dX_i$ rappresenta il lavoro infinitesimo reversibile dL compiuto sul sistema, la relazione (A29a) può essere scritta:

$$dE = TdS + dL + \sum_k \mu_k dn_k \quad (\text{D41})$$

Se il sistema è tale che l'unico contributo a dL è dato dal lavoro di deformazione elastica espresso dalla (D40) avremo:

$$dE = TdS + V_0 \sum_i \sigma_i d\varepsilon_i + \sum_k \mu_k dn_k \quad (D42)$$

Scegliendo come variabili estensive del lavoro di deformazione i prodotti $V_0 \varepsilon_i$ (questa scelta sarà giustificata nel seguito), avremo

$$dE = TdS + \sum_i \sigma_i d(V_0 \varepsilon_i) + \sum_k \mu_k dn_k \quad (D43)$$

Il differenziale dell'energia libera di Helmholtz sarà allora a temperatura costante:

$$dA = \sum_i \sigma_i d(V_0 \varepsilon_i) + \sum_k \mu_k dn_k$$

E ricordando la (D39):

$$dA = \frac{1}{V_0} \sum_{i,j} c_{ij}(V_0 \varepsilon_j) d(V_0 \varepsilon_j) + \sum_k \mu_k dn_k$$

Poiché dA è un differenziale esatto avremo:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial (V_0 \varepsilon_i)} \right)_{T, n_k} = \frac{1}{V_0} \sum_j c_{ij}(V_0 \varepsilon_j) \quad (D44)$$

Differenziando rispetto a $(V_0 \varepsilon_j)$ si ha:

$$\left[\frac{\partial^2 A}{\partial (V_0 \varepsilon_i) \partial (V_0 \varepsilon_j)} \right]_{T, n_k, \varepsilon_i''} = \frac{1}{V_0} c_{ij}$$

e poichè l'ordine di differenziazione è irrilevante:

$$\left[\frac{\partial^2 A}{\partial (V_0 \varepsilon_i) \partial (V_0 \varepsilon_j)} \right]_{T, n_k, \varepsilon_i''} = \frac{1}{V_0} c_{ij} = \left[\frac{\partial^2 A}{\partial (V_0 \varepsilon_j) \partial (V_0 \varepsilon_i)} \right]_{T, n_k, \varepsilon_i''} = \frac{1}{V_0} c_{ji} \quad (D45)$$

Si vede quindi che la matrice [C] e la matrice [S] sono entrambe simmetriche cosicché il numero dei moduli di rigidità e di cedevolezza indipendenti è al massimo 21. Per ridurre ulteriormente il numero di queste costanti occorre far ricorso a considerazioni di simmetria e più precisamente, occorre definire il gruppo di simmetria puntuale (*point*

group) del materiale cristallino. Questa analisi esula dagli scopi di queste note e quindi non ci occuperemo oltre di queste questioni.

Se la (D43) viene scritta per una trasformazione reversibile adiabatica (entropia costante) possiamo definire i moduli elastici adiabatici in analogia alla (D45):

$$dE_S = \left[\sum_i \sigma_i d(V_0 \varepsilon_i) + \varepsilon_k \mu_k dn_k \right]_S ;$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial(V_0 \varepsilon_i) \partial(V_0 \varepsilon_j)} \right)_{S, n_k, \varepsilon_i''} = \frac{1}{V_0} c_{ij}^s = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial(V_0 \varepsilon_j) \partial(V_0 \varepsilon_i)} \right)_{S, n_k, \varepsilon_i''} = \frac{1}{V_0} c_{ji}^s \quad (D46)$$

Questa relazione definisce i moduli elastici adiabatici e mostra che le simmetrie presenti nella matrice [C] i cui elementi sono i moduli elastici isoterme c_{ij} , sono presenti anche nella matrice [C^s] i cui elementi sono i moduli elastici adiabatici.

Tutto questo risulta evidente se si tiene conto che la simmetria della matrice [C] e della matrice [C^s] dipende dalla simmetria microscopica del solido e non dalle condizioni esterne in cui si applica lo sforzo e si osserva la deformazione. Ciò che differisce nelle due matrici è il valore dei coefficienti, in quanto c_{ij}^s (adiabatico) è diverso da c_{ij} (isoterme).

Nel seguito ricaveremo la relazione fra queste due grandezze. Ragionamenti del tutto analoghi possono essere fatti per s_{kl}^s e s_{kl} con ovvio significato dei simboli. Quanto a simboli come ε_i'' questi indicano che tutti gli ε_i tranne i due che figurano nella derivata sono tenuti costanti.

La conoscenza della matrice [C] e del vettore $\underline{\varepsilon}$ fornisce una descrizione della configurazione interna di un solido e degli effetti energetici legati a questa configurazione, cosicché queste grandezze devono figurare nell'equazione fondamentale della termodinamica che per ipotesi contiene tutte le informazioni relative ad un sistema. Poiché però abbiamo postulato che l'equazione fondamentale (A7a) contenga solo variabili indipendenti estensive, conviene scegliere come grandezze atte a descrivere la configurazione di un solido le sei variabili $V_0 \varepsilon_i$, ($i = 1, 2, \dots, 6$) dove V_0 è il volume del solido in assenza di deformazione. È facile vedere che i prodotti $V_0 \varepsilon_i = W_i$ definiscono

delle variabili estensive. Infatti se abbiamo due sistemi S' e S'' identici e con gli stessi valori di deformazione omogenea, consideriamo il sistema S somma concettuale dei due sistemi. Questo sistema avrà chiaramente in ogni sua parte un valore della deformazione uguale a quella dei sistemi di partenza cosicché:

$$\varepsilon_k(S) = \varepsilon_k(S' + S'') = \varepsilon_k(S') = \varepsilon_k(S'') \quad k = 1, 2, \dots, 6$$

e quindi ε_k non è una variabile estensiva.

Consideriamo ora le variabili W_i associate a due sistemi S' e S'' con volumi V_0' e V_0'' e deformazioni omogenee ε' e ε'' .

Per il sistema S somma di S' e S'' avremo:

$$\begin{aligned} W_k(S) &= W_k(S' + S'') = \int_{S'+S''} \varepsilon_k dV_0 = \int_{S'} \varepsilon_k' dV_0' + \int_{S''} \varepsilon_k'' dV_0'' = \\ &= \varepsilon_k' V_0' + \varepsilon_k'' V_0'' = W_k(S') + W_k(S'') \end{aligned}$$

e quindi concludiamo che i prodotti $(V_0 \varepsilon_i)$ ($i = 1, 2, \dots, 6$) sono variabili estensive.

Risolvendo l'equazione fondamentale rispetto all'energia avremo:

$E = E(S, V_0 \varepsilon_1, V_0 \varepsilon_2, \dots, V_0 \varepsilon_6, \{X_k\})$ dove le sei variabili contenenti il volume a riposo del solido tengono il posto del semplice volume e le $\{X_k\}$ rappresentano tutte le altre variabili estensive che entrano nell'equazione fondamentale.

Nel seguito supporremo che sul solido in esame non agisca nessun altro sistema di forze al di fuori di quello che genera la deformazione. Di conseguenza l'equazione fondamentale del sistema risolta rispetto all'energia sarà:

$$E = E(S, \{V_0 \varepsilon_i\}, n_k) \quad (D47)$$

Differenziando la (D47) si ottiene:

$$dE = TdS + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial (V_0 \varepsilon_i)} \right)_{S, \varepsilon_j, n_k} d(V_0 \varepsilon_i) + \sum_k \mu_k dn_k \quad (D48)$$

Confrontando la (D43) con la (D48) ricaviamo che:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial (V_0 \varepsilon_i)} \right)_{S, \varepsilon_j, n_k} = \sigma_i \quad (\text{D49})$$

Sappiamo che la E è funzione omogenea di grado uno delle variabili estensive che figurano nella (D43) e nella (D48). Pertanto:

$$E = TS + \sum_i \sigma_i (V_0 \varepsilon_i) + \sum_k \mu_k n_k \quad (\text{D50})$$

Differenziando la (D50) e confrontandola con la (D43) si ottiene l'equazione di Gibbs-Duhem per un solido deformato elasticamente:

$$SdT + \sum_i (V_0 \varepsilon_i) d\sigma_i + \sum_k n_k d\mu_k = 0$$

Infine ricordando la proprietà (A3) delle derivate delle funzioni omogenee di grado uno possiamo dedurre che le σ_i sono grandezze intensive analoghe alla pressione, alla temperatura e al potenziale chimico. Per semplificare la notazione d'ora in poi considereremo il nostro sistema come un sistema chiuso con un numero fisso di grammolecole di ciascuna specie chimica e quindi tralascieremo di indicare la dipendenza di E dagli n_k . Con questa posizione la (D48), tenendo presente la (D49), si scrive:

$$dE = TdS + \sum_i \sigma_i d(V_0 \varepsilon_i) \quad (\text{D51})$$

Da queste equazioni possiamo ricavare numerose relazioni di Maxwell. Alcune tra le più importanti sono:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial (V_0 \varepsilon_i)} \right)_{S, \varepsilon_j} = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial S} \right)_{\varepsilon_i} \quad (\text{D52})$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial (V_0 \varepsilon_k)} \right)_{S, \varepsilon_j} = \left(\frac{\partial \sigma_k}{\partial (V_0 \varepsilon_i)} \right)_{S, \varepsilon_j} \quad (\text{D53})$$

dove la variabile ε_j' indicata come tenuta costante nell'eseguire le derivate che figurano nella (D52) e nella (D53) significa che tutte le componenti di ε , meno quella che figura nella derivata, sono costanti, al contrario della notazione senza apice che indica che tutte le componenti di ε sono tenute costanti.

Dalla (D51) si ottiene un risultato già dedotto per altra via e cioè che anche le costanti elastiche adiabatiche formano una matrice simmetrica. Infatti dalla (D39) si ottiene in

$$\text{condizioni adiabatiche e ricordando che } \frac{\partial \sigma_i^s}{\partial (V_0 \varepsilon_j)} = \frac{\partial \sigma_j^s}{\partial (V_0 \varepsilon_i)} :$$

$$\sigma_i^s = \frac{1}{V_0} \sum_j c_{ij}^s (V_0 \varepsilon_j) \quad \text{da cui} \quad \frac{\partial \sigma_i^s}{\partial (V_0 \varepsilon_j)} = \frac{1}{V_0} c_{ij}^s$$

$$\sigma_j^s = \frac{1}{V_0} \sum_i c_{ji}^s (V_0 \varepsilon_i) \quad \text{da cui} \quad \frac{\partial \sigma_j^s}{\partial (V_0 \varepsilon_i)} = \frac{1}{V_0} c_{ji}^s$$

Dalla (D43) considerando che il sistema è chiuso possono essere ricavate un gran numero di trasformate di Legendre.

Consideriamo i differenziali:

$$d(E - TS) = -SdT + \sum_i \sigma_i d(V_0 \varepsilon_i) \quad (D54)$$

$$d(E - V_0 \varepsilon_k \sigma_k) = TdS + \sum_i' \sigma_i d(V_0 \varepsilon_i) - (V_0 \varepsilon_k) d\sigma_k \quad (D55)$$

$$d(E - TS - V_0 \varepsilon_k \sigma_k) = -SdT + \sum_i' \sigma_i d(V_0 \varepsilon_i) - (V_0 \varepsilon_k) d\sigma_k \quad (D56)$$

$$d(E - \sigma_k V_0 \varepsilon_k - \sigma_l V_0 \varepsilon_l) = TdS - (V_0 \varepsilon_k) d\sigma_k - (V_0 \varepsilon_l) d\sigma_l + \sum_n'' \sigma_n d(V_0 \varepsilon_n) \quad (D57)$$

dove \sum_i' denota la somma sulle componenti del tensore di stress priva del k-esimo termine e \sum_n'' denota la stessa somma priva del k-esimo e dell'l-esimo termine.

Dalla (D54) si ottiene:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial(V_0 \varepsilon_i)}\right)_{T, \varepsilon_j'} = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial T}\right)_{\varepsilon_i} = \beta_i \quad (D58)$$

e cioè che la variazione di entropia a temperatura costante per unità di volume, generata da una variazione della deformazione, (proporzionale attraverso la temperatura al cosiddetto calore di deformazione isoterma) è proporzionale all'aumento dello sforzo causato da un aumento della temperatura a deformazione costante vale a dire in condizioni tali che il solido sia impossibilitato da opportuni vincoli a deformarsi ulteriormente. Questo aumento dello sforzo si indica comunemente con β_i ed è chiamato anche il coefficiente di sforzo termico. Dalle (D55) si ottengono due relazioni relative a processi adiabatici

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_k}\right)_{S, \varepsilon_i} = -V_0 \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial S}\right)_{\sigma_k, \varepsilon_j} \quad (D59)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial(V_0 \varepsilon_l)}\right)_{S, \sigma_j, \varepsilon_j'} = \left(\frac{\partial \sigma_l}{\partial S}\right)_{\sigma_k, \varepsilon_i} \quad (D60)$$

Le relazioni (D59) e (D60) legano l'aumento di temperatura dovuto ad un incremento dello sforzo (o della deformazione) all'aumento della deformazione (o dello sforzo) dovuto all'assorbimento di entropia e cioè di calore dall'ambiente. Dalle (D56) si ottiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_k}\right)_{T, \varepsilon_i} = \left(\frac{\partial(V_0 \varepsilon_k)}{\partial T}\right)_{\sigma_k, \varepsilon_j'} = V_0 \alpha_k \quad (D61)$$

e anche:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial(V_0 \varepsilon_l)}\right)_{T, \sigma_k, \varepsilon_j'} = \left(\frac{\partial \sigma_l}{\partial T}\right)_{\sigma_k, \varepsilon_i} \quad (D62)$$

La (D61) stabilisce che la variazione di entropia a temperatura costante che deriva da un aumento dello sforzo (il cosiddetto *effetto piezocalorico*) è proporzionale alla variazione della deformazione causata da una variazione della temperatura tenendo costante lo sforzo, cioè al coefficiente di espansione termica comunemente indicato con α_k ; quanto

alla (D62) a parte la sostituzione tra le variabili indipendenti di ε_k con σ_k , questa coincide con la (D58). Dalla (D57) si ricava che anche la matrice dei moduli di elasticità adiabatici è una matrice simmetrica:

$$s_{kl}^s = \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \sigma_l} \right)_{S, \sigma_k, \varepsilon_j''} = \left(\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial \sigma_k} \right)_{S, \sigma_l, \varepsilon_j''} = s_{lk}^s \quad (D63)$$

per gli stessi motivi per cui è simmetrica la matrice $[C^s]$.

Per finire ricaviamo la relazione che lega le costanti elastiche adiabatiche e quelle isoterme. A questo scopo scriviamo la componente i-esima dello sforzo sostituendo tra le variabili indipendenti la temperatura con l'entropia. Avremo:

$$\sigma_i = \sigma_i(T, V_0, \varepsilon_k) \quad ; \quad T = T(S, V_0, \varepsilon_k)$$

Allora sarà:

$$\left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial (V_0 \varepsilon_k)} \right)_{S, \varepsilon_j'} = \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial (V_0 \varepsilon_k)} \right)_{T, \varepsilon_j'} + \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \right)_{\varepsilon_j} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial (V_0 \varepsilon_k)} \right)_{S, \varepsilon_j'}$$

Quindi

$$c_{ik}^s = c_{ik} + \beta_i \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon_k} \right)_{S, \varepsilon_j'} \quad (D64)$$

avendo posto

$$\left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_k} \right)_{S, \varepsilon_j'} = c_{ik}^s \quad ; \quad \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_k} \right)_{T, \varepsilon_j'} = c_{ik} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial T} \right)_{\varepsilon_j} = \beta_i$$

$$\text{Ma: } \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon_k} \right)_{S, \varepsilon_j'} \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial S} \right)_{T, \varepsilon_j'} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\varepsilon_i} = -1 \text{ e quindi } \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon_k} \right)_{S, \varepsilon_j'} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_k} \right)_{T, \varepsilon_j'}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\varepsilon_j}}$$

quindi $c_{ik}^s = c_{ik} - \frac{\beta_i \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_k} \right)_{T, \varepsilon_j'}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\varepsilon_i}}$. Se definiamo il calore specifico a deformazione

costante

per un sistema monofasico contenente N grammolecole di una sola specie molecolare

come : $c_\varepsilon = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\varepsilon_j}$, sostituendo si ha:

$$c_{ik}^s = c_{ik} - \beta_i \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_k} \right)_{T, \varepsilon_j'} \frac{T}{N c_\varepsilon} \quad (D65)$$

Dalla (D58)

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial (V_0 \varepsilon_i)} \right)_{T, \varepsilon_j'} = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_k} \right)_{T, \varepsilon_j'} = \beta_k \text{ cioè}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_k} \right)_{T, \varepsilon_j'} = -V_0 \beta_k \text{ e sostituendo nella (D65) } c_{ik}^s = c_{ik} + \frac{V_0 \beta_i \beta_k T}{N c_\varepsilon}. \text{ Se poniamo}$$

$v_0 = \frac{V_0}{N}$ si ottiene la relazione cercata:

$$c_{ik}^s = c_{ik} + \frac{v_0 \beta_i \beta_k T}{c_\varepsilon} \quad (D66)$$

Quindi la (D66) permette di passare dai moduli di elasticità isoterma facili da misurare a quelli adiabatici, sperimentalmente meno accessibili utilizzando una formula dove compaiono tutte quantità misurabili.

LE VIBRAZIONI RETICOLARI

Le deformazioni di cui ci siamo occupati fino ad ora sono provocate dall'applicazione ad un solido elastico di un sistema di forze statiche o al più variabili lentamente. Vogliamo

ora occuparci brevemente delle vibrazioni reticolari cioè delle deformazioni che si propagano nel solido con velocità prossima a quella del suono e che non richiedono per la loro eccitazione l'applicazione di un sistema di forze esterne in quanto sono eccitate termicamente a qualsiasi temperatura. La grandezza più importante (che è anche l'unica di cui ci occuperemo) è il calore specifico di un solido cristallino.

Il calcolo di questa grandezza richiede la determinazione dell'energia di vibrazione di ciascuna particella che costituisce il solido ed il calcolo della derivata dell'energia rispetto alla temperatura in condizioni ben definite: pressione costante oppure volume costante; ecc.. È quindi necessario determinare lo spettro delle vibrazioni presenti in un solido in funzione della temperatura e, più precisamente, occorre calcolare, il numero di modi normali di vibrazione (cioè con gli atomi del solido che vibrano tutti alla medesima frequenza, ognuno con la propria ampiezza e la propria fase) aventi frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$, per ciascun tipo di vibrazione (trasversale o longitudinale) e per unità di volume del solido cristallino (per una trattazione più completa di questo argomento si veda il testo di Slater indicato nella Bibliografia).

A questo scopo ricordiamo innanzitutto che le vibrazioni in un mezzo elastico possono essere di tre tipi diversi, uno longitudinale e due trasversali. Per fissare le idee consideriamo un'onda stazionaria (cioè tale da poter essere scritta come il prodotto di una funzione del tempo per una funzione della posizione) longitudinale che si propaga lungo l'asse x del solido che supponiamo essere omogeneo, a forma di parallelepipedo con un vertice posto nell'origine degli assi e con i lati di lunghezza X , Y e Z paralleli agli assi coordinati. In conseguenza dell'onda stazionaria, la coordinata x di un generico punto assumerà il valore $x + \xi(x,t)$ dove $\xi(x,t)$ è lo spostamento. Nel caso di un'onda stazionaria $\xi(x,t)$ può essere descritto da una funzione del tipo:

$$\xi(x,t) = A \sin \omega t \sin kx$$

di cui a noi interessa la parte spaziale.

Il vettore d'onda k è definito come $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e le condizioni al contorno ne fissano i valori ammissibili. Noi adotteremo le condizioni al contorno che si scrivono:

$\xi(0, t) = \xi(X, t) = 0$. Condizioni analoghe valgono lungo gli assi y e z cosicché lo spostamento risulta uguale a zero sulle superfici che limitano il solido.

Mentre la condizione $\xi(0, t) = 0$ è automaticamente soddisfatta, la condizione $\xi(X, t) = 0$ richiede

$$\frac{2X}{\lambda} = n_x \quad (n_x \text{ intero qualsiasi}) \quad (\text{D67})$$

da cui: $\sin kx = \sin n_x \pi = 0$. La natura discreta del solido, cioè il fatto che qualsiasi corpo materiale è costituito da un numero finito di particelle introduce delle condizioni ulteriori sulla frequenza, stabilendo che per essa esiste un limite superiore cui corrisponde un valore minimo della lunghezza d'onda della vibrazione.

Per capire come nasca questo limite superiore supponiamo che il solido sia costituito da $N_x \cdot N_y \cdot N_z = N$ particelle aventi spaziatura a lungo i tre assi cosicché: $X = N_x a$; $Y = N_y a$;

$Z = N_z a$. La presenza di N particelle comporta l'esistenza di non più di $3N$ gradi di libertà e pertanto non vi potranno essere più di $3N$ modi di vibrazione cioè di onde indipendenti. Questa limitazione viene soddisfatta imponendo che n_x verifichi la condizione $n_x \leq N_x$ e stabilendo altrettanto per n_y e n_z . Abbiamo quindi che mentre nel caso di una corda vibrante *considerata come mezzo continuo*, il numero di onde stazionarie è infinito e le frequenze ammissibili non presentano un limite superiore, nel caso di un solido formato da particelle discrete esistono prove sperimentali che la minima lunghezza d'onda permessa debba essere dell'ordine della distanza interatomica. Dalla

(D67) risulta che deve essere $X = n_x \frac{\lambda}{2}$ e quindi la lunghezza di ciascun lato del

parallelepipedo dovrà essere un multiplo intero della semilunghezza d'onda della vibrazione. Se scegliamo per n_x il valore N_x avremo: $X = N_x a = N_x \frac{\lambda_{\min}}{2}$ cioè

$$\frac{2}{\lambda_{\min}} = \frac{1}{a}. \text{ Il valore di } k_{\max} \text{ corrispondente sarà: } k_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi}{a}$$

I modi di vibrazione con k vicino al limite superiore k_{\max} sono detti modi ottici e particelle contigue tendono ad oscillare in controfase. Assumiamo quindi che esista un

valore $\lambda_{\min} = 2a = \frac{2X}{N_x}$. Simili ragionamenti possono essere svolti anche per i lati del

parallelepipedo paralleli a y e z .

In totale combinando le vibrazioni lungo i tre assi coordinati si avranno $N_x \cdot N_y \cdot N_z$ frequenze e quindi il numero delle frequenze distinte eguaglia il numero dei punti materiali. Se si tiene conto che per ogni frequenza esiste un modo longitudinale e due modi trasversali di vibrazione si ottiene il risultato atteso che in un solido contenente $N_x \cdot N_y \cdot N_z = N$ atomi esistono $3N$ modi stazionari distinti di vibrazione. Nel caso più

generale occorre considerare vibrazioni che si propagano in una direzione qualsiasi, definita dal vettore d'onda $\underline{k} = k_x \hat{i} + k_y \hat{j} + k_z \hat{k}$ dove \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} sono tre versori

ortogonali con $k = |\underline{k}| = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi}{\lambda}$. L'espressione per $\xi(x, y, z)$ conterrà il

prodotto di tre fattori spaziali: $\sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z$ che si dovranno annullare per

$x = X$, $y = Y$ e $z = Z$. Se l , m , n sono i coseni direttori di \underline{k} definiti da $k_x = lk$,

$k_y = mk$, $k_z = nk$ dovrà essere $\sin k_x X = \sin \frac{2\pi}{\lambda} lX = 0$ cioè $2l \frac{N_x a}{\lambda} = p_x$;

$2m \frac{N_y a}{\lambda} = p_y$; $2n \frac{N_z a}{\lambda} = p_z$, con p_x , p_y e p_z interi non superiori a N_x , N_y e N_z .

Si ottiene quindi $l = \frac{\lambda}{2} \frac{p_x}{N_x a}$; $m = \frac{\lambda}{2} \frac{p_y}{N_y a}$; $n = \frac{\lambda}{2} \frac{p_z}{N_z a}$.

Quadrando e sommando queste espressioni si ha

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1 = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \left[\left(\frac{p_x}{N_x a}\right)^2 + \left(\frac{p_y}{N_y a}\right)^2 + \left(\frac{p_z}{N_z a}\right)^2 \right] \text{ da cui}$$

$$\frac{\lambda}{2} = \left[\left(\frac{p_x}{N_x a}\right)^2 + \left(\frac{p_y}{N_y a}\right)^2 + \left(\frac{p_z}{N_z a}\right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} = \frac{\pi}{k}. \text{ Inoltre:}$$

$$k = \pi \left[\left(\frac{p_x}{N_x a}\right)^2 + \left(\frac{p_y}{N_y a}\right)^2 + \left(\frac{p_z}{N_z a}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{Si deduce che: } k_x = \pi \frac{p_x}{N_x a} \quad ; \quad k_y = \pi \frac{p_y}{N_y a} \quad ; \quad k_z = \pi \frac{p_z}{N_z a}.$$

Ricordando che la frequenza è definita come: $\nu = \frac{u}{\lambda}$ dove u è la velocità di propagazione

dell'onda, avremo $\nu = \frac{u}{\lambda} = \frac{uk}{2\pi} = \frac{u}{2\pi} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{\frac{1}{2}}$. Se consideriamo uno spazio

contenente un riferimento cartesiano ortogonale detto spazio reciproco in cui le

coordinate di \underline{k} sono i rapporti $\frac{p_x}{X}$, $\frac{p_y}{Y}$ e $\frac{p_z}{Z}$, tenendo conto che p_x , p_y e p_z non

possono superare il valore di N_x , N_y e N_z , i valori di k_x , k_y e k_z possibili occupano

un volume cubico dello spazio reciproco avente lati $\frac{(p_x)_{\max}}{X}$, $\frac{(p_y)_{\max}}{Y}$ e $\frac{(p_z)_{\max}}{Z}$ cioè

$\frac{N_x}{N_x a}$, $\frac{N_y}{N_y a}$ e $\frac{N_z}{N_z a}$. Di conseguenza il volume q dello spazio reciproco contenente

tutti i valori effettivamente presenti di k_x , k_y e k_z sarà $q = \frac{1}{a^3}$. Questo volume conterrà

$N_x \cdot N_y \cdot N_z$ punti rappresentativi delle frequenze cosicché la densità di punti per unità di volume nello spazio reciproco sarà:

$$\rho = \frac{N_x \cdot N_y \cdot N_z}{(a^3)^{-1}} = (aN_x)(aN_y)(aN_z) = XYZ = V$$

dove V è il volume del solido. I punti rappresentativi nello spazio reciproco delle frequenze permesse avranno una spaziatura pari a $\frac{1}{X}$ lungo x , $\frac{1}{Y}$ lungo y e $\frac{1}{Z}$ lungo z e la distanza r dall'origine del punto (p_x, p_y, p_z) sarà:

$$\left[\left(\frac{p_x}{X} \right)^2 + \left(\frac{p_y}{Y} \right)^2 + \left(\frac{p_z}{Z} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = r = \frac{k}{\pi} = \frac{2}{\lambda} = \frac{2\nu}{u}$$

Avremo quindi $\nu = \frac{ur}{2}$ e questa relazione ci permette di calcolare il numero di frequenze contenute nell'intervallo tra ν e $\nu + d\nu$, che sarà uguale al numero di punti rappresentativi contenuti nel volume compreso tra r e $r + dr$. Se supponiamo il volume q così fittamente popolato da trascurare gli effetti di bordo il volume dq compreso tra r e $r + dr$ sarà pari a $4\pi r^2 dr$ cioè $\frac{32\pi\nu^2}{u^3} d\nu$. Di questo volume occorre considerare l'ottante positivo, in quanto si devono contare solo i valori positivi di p_x, p_y , e p_z , cosicché $dq = \frac{4\pi\nu^2}{u^3} d\nu$. Se il volume dq viene moltiplicato per la densità di punti ρ avremo, per ciascun tipo di vibrazione, il numero di vibrazioni indipendenti presenti, per tutte le frequenze minori di ν_{\max} , nell'intervallo $d\nu$ preso intorno a ν in un cristallo di volume V :

$$dN_\nu = \frac{4\pi\nu^2}{u^3} d\nu V \quad (\text{D68})$$

La relazione (D68) è stata ricavata per un solido cristallino a simmetria cubica basato su un reticolo contenente un atomo per cella unitaria ma con le opportune modificazioni può

essere estesa ad un solido contenente più di un atomo per cella unitaria, avente una qualsiasi simmetria.

LA TEORIA DI DEBYE DEL CALORE SPECIFICO

La relazione (D68) è alla base del metodo di Debye per il calcolo dei calori specifici. Questa relazione contiene alcune approssimazioni, le più drastiche delle quali riguardano la geometria dello spazio reciproco e la velocità di propagazione delle onde.

Per il reticolo cubico primitivo che abbiamo considerato i punti dello spazio reciproco che corrispondono alle frequenze permesse sono disposti ad intervalli regolari all'interno di un cubo di lato a^{-1} dove a è la distanza tra due particelle contigue nel solido.

La relazione (D68) sarà quindi valida per valori di $\frac{p_x}{X}$, $\frac{p_y}{Y}$, $\frac{p_z}{Z}$ minori di a^{-1} in quanto per valori più grandi della frequenza il guscio sferico compreso tra r e $r+dr$ esce parzialmente fuori del cubo così che solamente una parte del guscio sferico contiene frequenze permesse.

A seconda della struttura cristallina del solido il volume occupato dalle frequenze nello spazio reciproco assumerà la forma di uno tra i diversi poliedri chiamati zone di Brillouin e di tale fattore geometrico andrà tenuto conto nel calcolare il numero delle frequenze permesse. La seconda approssimazione riguarda le velocità di propagazione delle onde che nell'approssimazione di Debye può assumere due soli valori, uno dei quali, v_t , è valido per tutte le onde trasversali e l'altro, v_l , è valido per tutte le onde longitudinali. In effetti la velocità di propagazione dell'onda dipende dalla direzione e dalla lunghezza d'onda e quindi occorre usare un valore della velocità di propagazione diverso per ogni frequenza permessa e per ogni direzione di propagazione individuata dai tre coseni direttori l , m ed n .

L'approssimazione di Debye consiste nello scrivere la (D68) per i tre tipi di vibrazione possibili per ciascuna frequenza: uno longitudinale e due trasversali, ed assumerne la validità per $v \leq v_{\max}$ imponendo che il numero di onde così calcolato sia uguale a $3N$. Se il solido ha volume V avremo, indicando con le sottoscritte l e t le onde longitudinali e trasversali:

$$3N = \int_0^{v_{\max}} (dN_v)_l + (dN_v)_t = 4\pi V \left[\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right] \int_0^{v_{\max}} v^2 dv = \frac{4\pi V}{3} \Phi(u_l, u_t) v_{\max}^3$$

da cui $9N = 4\pi V \Phi(u_l, u_t) v_{\max}^3$

Se ad ogni modo di vibrazione si assegna l'energia media $\langle \varepsilon_v \rangle$ calcolata secondo Planck (vedi capitolo F):

$$\langle \varepsilon_v \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann e h è la costante di Planck, per l'energia dE_v del cristallo dovuta alle vibrazioni con frequenze comprese tra ν e $\nu + d\nu$ si ottiene:

$$dE_v = \langle \varepsilon_v \rangle 4\pi \Phi(u_l, u_t) V \nu^2 d\nu$$

e integrando su tutte le frequenze:

$$\begin{aligned} E &= \int_\nu dE_\nu = V \int_0^{v_{\max}} \frac{4\pi h}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]} \Phi(u_l, u_t) \nu^3 d\nu = \\ &= 9Nh \int_0^{v_{\max}} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \frac{\nu^3}{\nu_{\max}^3} d\nu \end{aligned} \tag{D69}$$

Il calore specifico a volume costante si ottiene dalla (D69) derivando rispetto alla temperatura. Se si pone:

$$x = \frac{h\nu}{k_B T} \quad ; \quad x_M = \frac{h\nu_{\max}}{k_B T} \quad ; \quad \Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k_B} \quad ; \quad \text{cosicché:}$$

$$\frac{\nu}{\nu_{\max}} = \frac{x}{x_M} \text{ e } x_M = \frac{\Theta}{T} \text{ si ottiene:}$$

$$E = \int_0^{x_M} \frac{9Nk_B T}{e^x - 1} \left(\frac{x}{x_M} \right)^3 dx = 9Nk_B \int_0^{\frac{\Theta}{T}} T \frac{T^3}{\Theta^3} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

e derivando rispetto a T:

$$c_v = 3Nk_B \int_0^{\frac{\Theta}{T}} 12 \frac{T^3}{\Theta^3} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - 9Nk_B T \frac{\frac{\Theta}{T^2}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} = 3Nk_B \left[12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - 3 \frac{\Theta}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right] \quad (D70)$$

Per temperature molto maggiori di Θ si ottiene:

$$c_v \cong 3Nk_B \left[12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 dx - 3 \frac{\Theta}{T} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^{-1} \right] = 3Nk_B \left[12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 - 3 \right] = 3Nk_B [4 - 3] = 3Nk_B$$

Pertanto ad alte temperature la teoria di Debye riproduce il risultato classico come c'era da aspettarsi. Per le basse temperature il secondo termine del membro a destra della (D70) va a zero. Per il calcolo del primo termine si estende il limite superiore dell'integrale fino a $+\infty$ in quanto l'integrando diventa molto piccolo per grandi valori di x . Dalla definizione della funzione ζ di Riemann sappiamo che:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)} = 6 \cdot \zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}$$

Si ottiene pertanto a basse temperature

$$c_v = \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \quad (T \ll \Theta) \quad (D71)$$

In effetti la previsione teorica di proporzionalità del calore specifico vibrazionale a bassa temperatura con la terza potenza della temperatura assoluta si è rilevata corretta per un gran numero di elementi. In confronto fra i risultati sperimentali e la teoria di Debye è mostrato in Fig. D8.

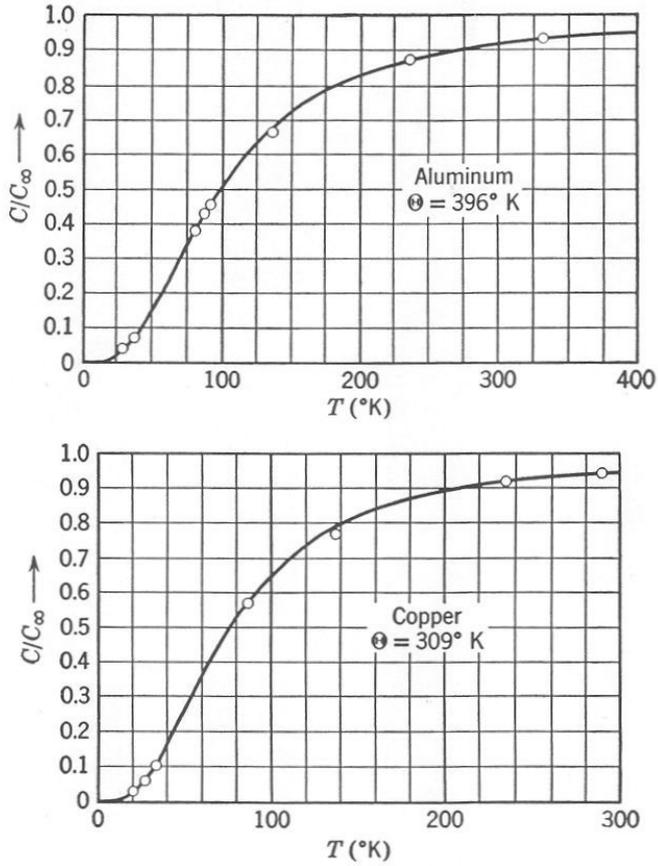


Fig. D8 - I valori sperimentali e le curve calcolate con il modello di Debye del calore specifico di Al e Cu

TERMODINAMICA DEI CAMPI ELETTRICI E MAGNETICI STATICI

LAVORO ELETTRICO E LAVORO MAGNETICO

La deduzione a partire dai principi primi della risposta di un sistema termodinamico all'applicazione di un campo elettrico e/o magnetico esula dagli scopi di questi appunti e comunque rappresenta una questione di non facile soluzione dato che per alcuni fenomeni di rilevante importanza, quali l'ordine magnetico a lungo raggio e i fenomeni correlati o la superconduttività ad alta temperatura, non esiste ancora una spiegazione soddisfacente a partire dai principi primi. In queste note pertanto ci limiteremo ad indicare come tenere conto nell'equazione fondamentale dei contributi energetici provenienti dai campi elettrici e magnetici statici e quali relazioni intercorrono tra i coefficienti che descrivono questi effetti in conseguenza dei postulati della Termodinamica. È ben noto che la presenza di cariche elettriche in quiete dà origine ad un campo elettrostatico vettoriale variabile da punto a punto dello spazio, che indichiamo con $\underline{\Phi}$. Supponendo di operare nel vuoto l'effetto del campo $\underline{\Phi}$ può essere evidenziato ponendo in un punto P dello spazio una carica δq sufficientemente piccola da non perturbare apprezzabilmente il campo preesistente ed osservando che sulla carica δq si esercita una forza \underline{F} pari a $\delta q \underline{\Phi}$.

In maniera analoga la grandezza fisica che determina la forza agente nel vuoto su un breve tratto rettilineo di conduttore nel quale scorra una corrente è il vettore induzione magnetica indicato con \underline{B} . L'induzione magnetica è la somma dei contributi dovuti a tutti i conduttori percorsi da corrente esistenti nel sistema e se consideriamo un elemento lineare infinitesimo di circuito elettrico $d\underline{s}$ posto in un punto dello spazio dove l'induzione magnetica ha il valore \underline{B} e nel quale scorre una corrente i , su di esso agisce una forza data dal prodotto vettoriale $i d\underline{s} \times \underline{B}$.

Il calcolo dei vettori $\underline{\Phi}$ e \underline{B} in presenza di una distribuzione qualsiasi di cariche e di correnti è piuttosto complicato ma si semplifica notevolmente considerando sistemi semplici con un elevato grado di simmetria.

Nel caso del campo elettrico consideriamo un condensatore costituito da due piatti di materiale conduttore affacciati l'uno all'altro e separati da una distanza piccola rispetto alle dimensioni lineari dei piatti, tale cioè da poter trascurare gli effetti di bordo.

Mediante una batteria è possibile caricare elettricamente i due piatti cosicché nello spazio tra i due piatti, che supponiamo vuoto, è presente un campo elettrico diretto perpendicolarmente ai piatti del condensatore, avente lo stesso valore in tutti i punti dello spazio compreso tra le armature ed uguale a zero nello spazio circostante trascurando come al solito gli effetti di bordo. Nel caso dell'induzione magnetica consideriamo un solenoide sul quale siano avvolte in maniera uniforme un certo numero di spire per unità di lunghezza nelle quali circola una corrente elettrica variabile. Supponiamo che il diametro del solenoide sia piccolo rispetto alla sua lunghezza così da poter trascurare anche in questo caso gli effetti di bordo. Anche in questo caso avremo una induzione magnetica costante all'interno del solenoide e uguale a zero nello spazio esterno.

Supponiamo ora, mantenendo costante la differenza di potenziale tra le armature del condensatore, di riempire uniformemente lo spazio tra i due piatti con un materiale non conduttore isotropo, cioè con un dielettrico omogeneo, lasciando uno spazio vuoto infinitesimo tra il dielettrico e ciascuno dei due piatti. Sotto l'azione del campo elettrico ogni atomo o molecola del dielettrico si polarizza dando origine ad un momento di dipolo elettrico la cui azione si somma (su ogni atomo o molecola del dielettrico) al campo elettrico generato dalle cariche presenti sulle piastre del condensatore. Il momento di dipolo elettrico per unità di volume è chiamato polarizzazione ed è indicato con il vettore \underline{P} . Il risultato dell'inserzione di un dielettrico tra le piastre è che, indicando con $\underline{\Phi}_0$ e con $\underline{\Phi}$ il valore del campo elettrico rispettivamente in assenza e in presenza del dielettrico e con ε_0 e ε_r due costanti chiamate rispettivamente costante dielettrica del vuoto e costante dielettrica (relativa) del materiale possiamo definire un vettore \underline{D} tale che:

$$\underline{D} = \varepsilon_0 \underline{\Phi} + \underline{P} = \varepsilon_0 \underline{\Phi}_0 \quad (\text{E1})$$

Dove

$$\underline{\Phi} = \frac{\underline{\Phi}_0}{\varepsilon_r} \quad ; \quad \underline{P} = \left\{ \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r} \right\} \underline{\Phi}_0$$

In questo caso quindi la grandezza \underline{D} , chiamata spostamento elettrico, gioca lo stesso ruolo, in presenza di un dielettrico isotropo, del prodotto $\varepsilon_0 \underline{\Phi}_0$ nel vuoto.

Nel caso che il materiale dielettrico sia anisotropo i vettori $\underline{\Phi}$, \underline{P} e \underline{D} non sono più paralleli tra loro. Sussiste ancora la relazione: $\underline{D} = \varepsilon_0 \underline{\Phi} + \underline{P}$; ma mentre il vettore $\underline{\Phi}$ continua ad essere orientato perpendicolarmente alle armature del condensatore, il vettore \underline{P} (e quindi il vettore \underline{D}) non è più parallelo a $\underline{\Phi}$. La relazione tra le componenti dei vettori \underline{P} e $\underline{\Phi}$ diviene:

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij} \Phi_j \quad (\text{E2})$$

dove χ_{ij} sono le componenti di un tensore χ chiamato tensore della suscettività dielettrica.

Simili considerazioni possono essere svolte per il solenoide, a parità di corrente circolante nelle spire che lo avvolgono, in presenza e in assenza al suo interno di un materiale isotropo che lo riempia uniformemente.

L'azione dell'induzione magnetica \underline{B} sul materiale contenuto all'interno del solenoide dà origine ad un momento magnetico per unità di volume indicato con \underline{M} , detto magnetizzazione. Indicando con \underline{B}_0 e con \underline{B} l'induzione magnetica in assenza e in presenza del materiale all'interno del solenoide e con μ_0 una costante chiamata permeabilità magnetica del vuoto sussiste la relazione:

$$\underline{H} = \frac{\underline{B}}{\mu_0} - \underline{M} = \frac{\underline{B}_0}{\mu_0} \quad (\text{E3})$$

In questo caso la presenza di materiale all'interno del solenoide aggiunge all'induzione magnetica del solenoide vuoto un termine proporzionale alla magnetizzazione del materiale di riempimento.

La relazione (E3) definisce il vettore \underline{H} che, con scelta poco felice, viene chiamato intensità del campo magnetico.

Avendo definito le principali grandezze che caratterizzano l'effetto sulla materia dei campi elettrici e dei campi magnetici statici possiamo applicare l'approccio termodinamico a tutti quei sistemi in cui gli effetti dei campi cioè a dire le trasformazioni indotte dai campi siano reversibili.

Questa condizione equivale ad escludere dalla nostra analisi i materiali che presentano il fenomeno dell'isteresi.

La presenza dell'isteresi infatti ha come conseguenza che lo stato del sistema dipende anche dalla sua storia cosicché il sistema non è in condizioni di equilibrio e di conseguenza ad esso non si applica l'equazione fondamentale della Termodinamica.

L'EQUAZIONE FONDAMENTALE DELLA TERMODINAMICA IN PRESENZA DI CAMPI ELETTROMAGNETICI

Come già accennato lo studio e la classificazione delle proprietà elettriche e magnetiche della materia non è oggetto della Termodinamica che si limita a stabilire le relazioni che intercorrono tra i vari fenomeni di scambio di materia e di energia in presenza di campi elettrici e magnetici.

Per procedere alla applicazione delle leggi della Termodinamica ai fenomeni elettrici e magnetici, il primo passo da compiere consiste nell'identificazione delle grandezze estensive che figurano nell'equazione fondamentale e delle corrispondenti pressioni generalizzate. A questo scopo consideriamo un sistema termodinamico uniforme ed isotropo che occupa lo spazio compreso tra i piatti di un condensatore carico e supponiamo che il campo elettrico esistente tra i piatti venga fatto variare di una quantità infinitesima. In queste condizioni si può dimostrare che il lavoro elettrico infinitesimo compiuto dall'esterno e indicato con $\delta w_{el}(totale)$ per aumentare il campo elettrico tra i

piatti del condensatore è composto da due termini, il primo relativo all'aumento di energia del condensatore vuoto e il secondo associato all'interazione tra la polarizzazione del sistema ed il campo elettrico esistente tra i piatti.

Tutto questo si può esprimere con la seguente uguaglianza:

$$\delta w_{el}(totale) = \int_{V_c} (\underline{\Phi} \cdot d\underline{D}) dV$$

dove V_c è il volume compreso tra i piatti del condensatore. Sottraendo la parte relativa al condensatore vuoto e indicando con $\delta w_{el}(sistema)$ il lavoro compiuto sul solo sistema termodinamico, se $\underline{\Phi}$ e \underline{P} hanno lo stesso orientamento in tutto il volume V_c si ottiene:

$$\delta w_{el}(sistema) = \int_{V_c} (\underline{\Phi} \cdot d\underline{P}) dV = \underline{\Phi} \cdot d\underline{P} \int_{V_c} dV = V_c \underline{\Phi} \cdot d\underline{P}$$

Sviluppando il prodotto scalare possiamo anche scrivere:

$$\delta w_{el}(sistema) = V_c \underline{\Phi} \cdot d\underline{P} = V_c \sum_i \Phi_i dP_i = V_c \Phi dP_\Phi \quad (E4)$$

dove Φ_i e dP_i sono le componenti dei vettori $\underline{\Phi}$ e $d\underline{P}$, Φ è il modulo di $\underline{\Phi}$ e P_Φ è la proiezione di \underline{P} lungo la direzione di $\underline{\Phi}$. Analoghe considerazioni possono essere fatte per un sistema termodinamico uniforme ed isotropo che occupi tutto lo spazio all'interno del solenoide. In questo caso si può dimostrare che:

$$\delta w_{mag}(totale) = \int_{V_s} (\underline{H} \cdot d\underline{B}) dV$$

dove V_s è il volume del solenoide. Sottraendo la parte relativa al solenoide vuoto si può scrivere: $\delta w_{mag}(sistema) = V_s \mu_0 \underline{H} \cdot d\underline{M}$ cioè

$$\delta w_{mag}(sistema) = V_s \mu_0 \sum_i H_i dM_i = V_s \mu_0 H dM_H \quad (E5)$$

dove H_i e dM_i sono le componenti dei vettori \underline{H} e $d\underline{M}$, H è il modulo di \underline{H} e M_H è la proiezione di \underline{M} lungo la direzione di \underline{H} . In conclusione, l'equazione

fondamentale della Termodinamica per un sistema sottoposto all'azione di campi elettrici e magnetici uniformi comprende tra le variabili estensive:

- il momento di dipolo elettrico totale del sistema, cioè il prodotto del volume del sistema per la polarizzazione \underline{P} supposta uniforme indotta dalla presenza del campo elettrico $\underline{\Phi}$ che rappresenta anche la corrispondente variabile intensiva;
- il momento magnetico totale del sistema, cioè il prodotto del volume del sistema per la magnetizzazione \underline{M} supposta uniforme, indotta dal campo magnetico \underline{H} che rappresenta anche la corrispondente variabile intensiva.

LE RELAZIONI DI MAXWELL

Le considerazioni svolte fin qui permettono di scrivere l'equazione fondamentale per un sistema aperto sottoposto sia a campi di forze elastiche che a campi elettromagnetici. Per un approccio più generale occorrerebbe tenere conto anche degli effetti dovuti sia ad altri campi di forza quale il campo gravitazionale che agli scambi di energia e di materia con l'esterno che possono avvenire spontaneamente, se il sistema si trova fuori dall'equilibrio o anche sotto l'azione di agenti esterni quali ad esempio il passaggio di elettricità o l'esposizione ad un campo di energia radiante. Tutti questi fenomeni concorrono a definire lo stato del sistema e quindi a stabilire quali grandezze estensive debbono figurare nell'equazione fondamentale.

Una volta scritta l'equazione fondamentale, è possibile risolverla rispetto all'energia così da definire a secondo del problema in esame l'insieme più conveniente di variabili indipendenti. Infine applicando alla funzione energia ed alle sue trasformate il teorema sull'invertibilità dell'ordine di derivazione è possibile scrivere un gran numero di relazioni di Maxwell. Queste relazioni legano fra loro i coefficienti che compaiono nella descrizione di un certo numero di effetti fisici più o meno noti. Al fine di esporre con un certo ordine alcune di queste relazioni e di evidenziare le più importanti, in quello che segue prenderemo in esame i casi più interessanti con l'ulteriore semplificazione di considerare solo sistemi chiusi cioè tenendo costante il numero di grammolecole di ciascuna specie chimica presente nel sistema.

Un primo caso interessante è quello di un solido cristallino immerso in un campo elettrico uniforme, cui sia applicato un campo di stress monoassiale cioè una forza applicata in una sola direzione coincidente con la direzione del campo elettrico. Trascurando le piccole variazioni di volume del sistema dovute all'espansione termica ed alla polarizzazione elettrica del cristallo e tenendo conto dei possibili scambi termici con l'ambiente esterno, per un sistema di volume V avremo:

$$dE = TdS + \sigma Vd\varepsilon + \Phi VdP_\Phi \quad (E6)$$

dove σ ed ε sono lo stress applicato e lo strain risultante.

Introduciamo la trasformata di Legendre G_Φ che tiene conto degli effetti della polarizzazione elettrica e del campo di stress:

$$G_\Phi = E - TS - \sigma V\varepsilon - \Phi VP_\Phi \quad (E7)$$

Differenziando la (E7) e tenendo conto della (E6) si ottiene:

$$dG_\Phi = -SdT - V\varepsilon d\sigma - VP_\Phi d\Phi \quad (E8)$$

Dalla (E8) si ottengono tre relazioni di Maxwell:

$$V \left(\frac{\partial P_\Phi}{\partial T} \right)_{\Phi, \sigma} = \left(\frac{\partial S}{\partial \Phi} \right)_{T, \sigma}$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Phi} \right)_{T, \sigma} = \left(\frac{\partial P_\Phi}{\partial \sigma} \right)_{T, \Phi}$$

$$V \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\Phi, \sigma} = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T, \Phi}$$

Scriviamo l'entropia in funzione delle variabili intensive cioè $S = S(T, \sigma, \Phi)$ ed introduciamo il calore specifico a stress e a campo elettrico costante $c_{\sigma, \Phi} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma, \Phi}$.

$$\text{Sarà: } TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma, \Phi} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_{T, \Phi} d\sigma + T \left(\frac{\partial S}{\partial \Phi} \right)_{T, \sigma} d\Phi.$$

Sostituendo la prima e la terza relazione di Maxwell si ha:

$$TdS = c_{\sigma, \Phi} dT + VT \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\sigma, \Phi} d\sigma + VT \left(\frac{\partial P_{\Phi}}{\partial T} \right)_{\Phi, \sigma} d\Phi \quad (E9)$$

La relazione (E9) permette quindi di valutare l'incremento di entropia di un sistema in conseguenza di una trasformazione termodinamica realizzata mediante la variazione delle variabili intensive.

Consideriamo ora un materiale immerso in un campo magnetico uniforme senza che ad esso sia applicato un campo di stress. Per un sistema magnetico di volume V possiamo scrivere utilizzando la (E5):

$$dE = TdS + V\mu_0 H dM_H \quad (E10)$$

Definiamo l'entalpia magnetica $H_m = E - V\mu_0 H M_H$, stando attenti a non confonderla con il modulo del campo magnetico H ; l'energia libera magnetica $G_m = H_m - TS$ e l'energia libera magnetica di Helmholtz $A_m = E - TS$. Da queste definizioni e dalla (E10) si ricavano quattro relazioni differenziali dalle quali si deduce un altro gruppo di relazioni di Maxwell, una delle quali, ottenuta a partire da G_m , utilizzeremo più avanti:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_0 V \left(\frac{\partial M_H}{\partial T} \right)_H.$$

Vogliamo far notare che la relazione (E10) e quelle relative agli altri potenziali termodinamici possono essere dedotte dalle relazioni (A10) e (A16), se si pone il campo magnetico $H = -P$ e $V\mu_0 dM_H = dV$. In particolare possiamo definire in analogia con

c_v e c_p il calore specifico a magnetizzazione costante c_M ed il calore specifico a campo magnetico costante c_H :

$$c_M = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \quad ; \quad c_H = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \quad (\text{E11})$$

Fra c_M e c_H intercorre una relazione analoga a quella che intercorre tra c_v e c_p . Dalla definizione di c_v e c_p abbiamo:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

ma sappiamo dalla (A19) e dalla (A18) che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{e che} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad \text{Pertanto}$$

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \text{ma dalla relazione (A23) abbiamo:}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad \text{e quindi:}$$

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (\text{E12})$$

L'interesse di questa formula risiede nel fatto che per sistemi condensati la misura di c_v è piuttosto difficile. La relazione (E12) ci permette di utilizzare misure di volume fatte a P e/o a T costante vale a dire nelle condizioni tipiche di un'esperienza di laboratorio. Analogamente alla (E12) si può facilmente vedere che

$$c_H - c_M = V \mu_0 T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T} \quad (\text{E13})$$

L'equazione (E13) ci permette quindi di conoscere il calore specifico a magnetizzazione costante se è noto il valore corrispondente a campo magnetico costante e se si conosce l'andamento della magnetizzazione in funzione della temperatura e del campo magnetico. Concludiamo questo paragrafo mettendo in evidenza alcune proprietà che caratterizzano l'interazione tra i vari campi di forza che possono agire su un sistema termodinamico e a questo scopo consideriamo un sistema sul quale agiscono un generico campo di stress elastico multiassiale e un campo elettrico (tralasciamo di considerare anche l'effetto di un campo magnetico per non complicare troppo le formule).

Scrivendo il differenziale della funzione Γ_Φ definita da una formula analoga alla (E7) ma nella quale figurino un campo di stress generico le cui sei componenti indichiamo con $\{\sigma_i\}$, ed esplicitando il prodotto scalare tra il campo elettrico e la polarizzazione del sistema supposto uniforme, avremo:

$$\Gamma_\Phi = \Gamma_\Phi(T, \{\sigma_i\}, \{\Phi_k\}) \quad (E14)$$

$$d\Gamma_\Phi = -SdT - V \sum_i \varepsilon_i d\sigma_i - V \sum_k P_k d\Phi_k \quad (E15)$$

Scriviamo i differenziali delle altre variabili estensive utilizzando come variabili indipendenti lo stesso insieme di variabili intensive che figurano nella (E14). Per ciascun componente della deformazione avremo:

$$d\varepsilon_i = \sum \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \sigma_l} \right)_{\sigma', \Phi, T} d\sigma_l + \sum_k \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \Phi_k} \right)_{\sigma, \Phi', T} d\Phi_k + \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} \right)_{\sigma, \Phi} dT \quad (E16)$$

dove l'apice sui simboli delle variabili tenute costanti nell'eseguire le derivate indica che una delle componenti è la variabile rispetto alla quale si deriva. La relazione (E16) mostra che l'incremento della deformazione è la somma di tre effetti, uno diretto cioè dovuto alla risposta elastica del sistema ad un incremento del campo di sforzo applicato e due indiretti, dovuti all'aumento dell'intensità del campo elettrico (effetto piezoelettrico inverso) e all'aumento della temperatura (espansione termica). Per il momento di dipolo elettrico avremo analogamente:

$$dP_k = \sum_l \left(\frac{\partial P_k}{\partial \sigma_l} \right)_{\sigma', \Phi, T} d\sigma_l + \sum_m \left(\frac{\partial P_k}{\partial \Phi_m} \right)_{\sigma, \Phi', T} d\Phi_m + \left(\frac{\partial P_k}{\partial T} \right)_{\sigma, \Phi} dT \quad (E17)$$

Analogamente alla (E16), la (E17) mostra che l'aumento della polarizzazione è la somma di tre effetti, il primo indiretto, chiamato effetto piezoelettrico, dovuto all'aumento della deformazione, il secondo, diretto, dovuto all'incremento del campo elettrico applicato, ed il terzo, anche esso indiretto, chiamato effetto piroelettrico dovuto all'aumento della temperatura.

Infine possiamo scrivere:

$$dS = \sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_k} \right)_{\sigma', \Phi, T} d\sigma_k + \sum_l \left(\frac{\partial S}{\partial \Phi_l} \right)_{\sigma, \Phi', T} d\Phi_l + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\sigma, \Phi} dT \quad (E18)$$

e cioè che l'aumento dell'entropia è dovuto agli effetti indiretti dell'aumento dello stress (effetto piezocalorico) e dell'aumento del campo elettrico (effetto elettocalorico) ed all'effetto diretto di assorbimento di calore da parte del sistema. Dalla relazione (E15) utilizzando di nuovo l'invertibilità dell'ordine di derivazione possiamo dedurre delle relazioni del tipo:

$$\frac{\partial^2 \Gamma_\Phi}{\partial \sigma_i \partial \Phi_k} = \frac{\partial^2 \Gamma_\Phi}{\partial \Phi_k \partial \sigma_i} = - \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \Phi_k} \right)_{T, \sigma, \Phi'} = - \left(\frac{\partial P_k}{\partial \sigma_i} \right)_{T, \sigma', \Phi}$$

Di conseguenza scrivendo le derivate (ad esempio $\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} \right)_{\sigma, \Phi}$), o le somme di derivate (ad

esempio $\sum_l \left(\frac{\partial P_k}{\partial \sigma_l} \right)_{\sigma', \Phi, T}$) che figurano nei membri di destra delle (E16), (E17) e (E18)

come una matrice 3x3 si vede che la matrice è simmetrica rispetto alla diagonale principale.

Ad esempio è immediato vedere che $\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} \right)_{\sigma, \Phi} = \frac{\partial^2 \Gamma_\Phi}{\partial \sigma_i \partial T} = \frac{\partial^2 \Gamma_\Phi}{\partial T \partial \sigma_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_i} \right)_{\sigma', \Phi, T}$ e

quindi:

- i coefficienti per l'effetto piezoelettrico inverso sono uguali ai coefficienti per l'effetto piezoelettrico (diretto),
- i coefficienti di espansione termica sono uguali ai coefficienti per l'effetto piezocalorico,
- i coefficienti per l'effetto piezoelettrico sono uguali a quelli per l'effetto elettrocalorico.

LA SMAGNETIZZAZIONE ADIABATICA

Vogliamo ora mostrare un'applicazione delle considerazioni svolte precedentemente e a tal fine prendiamo in esame il fenomeno della smagnetizzazione adiabatica di un materiale paramagnetico. Ricordiamo a tale proposito che tutti gli elettroni presenti in un sistema materiale sono dotati di un momento magnetico orbitale che in assenza di un campo esterno è orientato casualmente dando origine ad una magnetizzazione del campione uguale a zero ma che in presenza di un campo magnetico esterno tende ad allinearsi antiparallelamente al campo dando origine al diamagnetismo cioè alla crescita di una magnetizzazione diretta in senso opposto al campo esterno. Se definiamo la

suscettività magnetica $\chi = \left(\frac{\partial M_H}{\partial H} \right)_T$, le sostanze diamagnetiche sono caratterizzate da

valori di χ negativi e sostanzialmente indipendenti dalla temperatura e dal campo magnetico applicato .

In aggiunta al diamagnetismo, tutti gli atomi e le molecole che posseggono un numero dispari di elettroni oppure presentano un guscio elettronico interno parzialmente riempito (*partly filled inner electronic shell*) danno origine al fenomeno del paramagnetismo cioè alla crescita di una magnetizzazione del campione proporzionale e parallela al campo magnetico applicato e con una suscettività che per valori di temperatura non troppo bassi è indipendente dal campo magnetico, ha un valore assoluto molto maggiore della suscettività diamagnetica, e risulta inversamente proporzionale alla temperatura (legge di Curie):

$$\chi(\text{paramagnetico}) \approx \text{cost} / T$$

Per realizzare la smagnetizzazione adiabatica partiamo da un campione paramagnetico di volume V smagnetizzato e raffreddiamolo fino circa a 1 K ponendolo in una camera contenente He gassoso che funge da scambiatore di calore. Il tutto è posto in un recipiente contenente He liquido sottoposto a pompaggio così da raggiungere una temperatura di poco superiore a 1 K (Fig. E1).

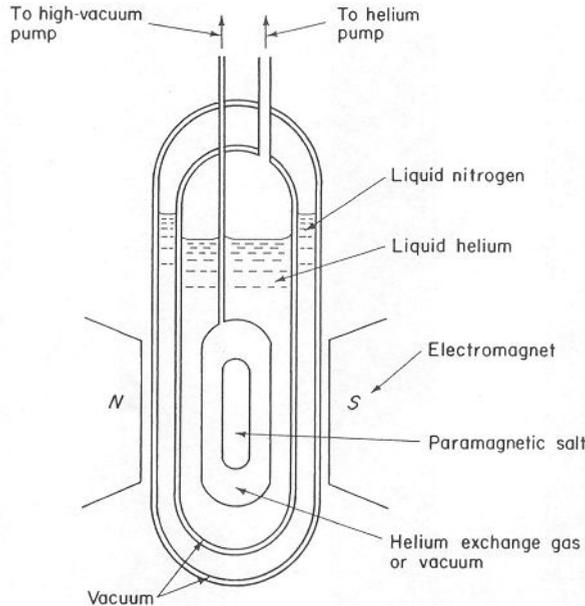


Fig. E1 - Lo schema del criostato per la smagnetizzazione adiabatica

Una volta raggiunto l'equilibrio termico con il refrigerante il campione viene sottoposto all'azione di un elevato campo magnetico mantenendolo in condizioni di temperatura costante mediante contatto con il bagno termico costituito dall'He gassoso. In queste condizioni il campione rilascia una certa quantità di calore come è facile vedere scrivendo l'entropia del campione in funzione della temperatura e del campo magnetico e utilizzando la relazione di Maxwell riportata sopra e che si ricava dalla (E10):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_0 V \left(\frac{\partial M_H}{\partial T} \right)_H$$

$$\text{e, a } T \text{ costante, } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = \mu_0 V \left(\frac{\partial M_H}{\partial T} \right)_H dH .$$

Poiché $\left(\frac{\partial M_H}{\partial T}\right)_H < 0$ anche $dS < 0$.

Una volta raggiunto il valore di H desiderato la camera contenente l'elio gassoso viene evacuata così da isolare termicamente il campione che viene smagnetizzato adiabaticamente.

Durante quest'ultima fase la temperatura del campione diminuisce fino a raggiungere valori che con il miglioramento della tecnica sono dell'ordine del milionesimo di grado K (Fig. E2).

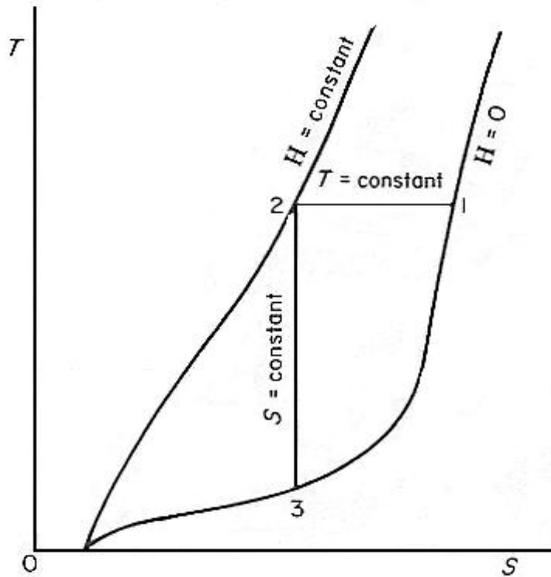


Fig. E2 - Il diagramma temperatura-entropia durante il processo di raffreddamento.

Il ramo a $T = \text{cost}$ corrisponde all'applicazione del campo magnetico ed alla diminuzione dell'entropia del campione; il ramo a entropia costante corrisponde al raffreddamento adiabatico

Per comprendere come questo avvenga riprendiamo la definizione di entalpia magnetica ricordando la relazione (E10). Sarà:

$$dE = TdS + \mu_0 V H dM_H ; H_m = E - \mu_0 V H M_H ;$$

e quindi: $dH_m = TdS - \mu_0 V M_H dH$ da cui la relazione di Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\mu_0 V \left(\frac{\partial M_H}{\partial S}\right)_H$$

Se la smagnetizzazione del campione avviene in condizioni adiabatiche e con un processo reversibile, scrivendo $T = T(S, H)$ avremo a entropia costante:

$$dT_S = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S dH = -\mu_0 V \left(\frac{\partial M_H}{\partial S}\right)_H dH = -\mu_0 V \frac{\left(\frac{\partial M_H}{\partial T}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} dH$$

Ricordando che $c_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$ avremo: $dT_S = -\mu_0 \frac{VT}{c_H} \left(\frac{\partial M_H}{\partial T}\right)_H dH$.

Per un materiale paramagnetico $M_H \approx \chi H$ e $\chi = \frac{C}{T}$. Allora:

$$\left(\frac{\partial M_H}{\partial T}\right)_H = H \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H = -H \frac{C}{T^2} = -\frac{1}{C} \chi^2 H$$

cioè

$$dT = \mu_0 \frac{VT}{c_H} \frac{\chi^2 H}{C} dH$$

Per molte sostanze si ha approssimativamente:

$$c_H(T, H) \approx c_H(T, 0) + \frac{\mu_0 VTC}{T^3} H^2 \quad \text{con} \quad c_H(T, 0) \approx \frac{B}{T^2}$$

Allora $c_H(T, H) = \frac{B + \mu_0 VCH^2}{T^2}$. Sostituendo nell'espressione per dT e ricordando che

$$\frac{C}{T^2} = \frac{\chi^2}{C} :$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{\mu_0 VT^2}{B + \mu_0 VCH^2} \frac{\chi^2 H}{C} dH = \frac{\mu_0 VCH}{B + \mu_0 VCH^2} dH$$

Integrando da H_i ad H_f :

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{1}{2} \int_{H_i}^{H_f} \frac{d(B + \mu_0 VCH^2)}{B + \mu_0 VCH^2} dH = \frac{1}{2} \ln \frac{B + \mu_0 VCH_f^2}{B + \mu_0 VCH_i^2} \quad (\text{E19})$$

La relazione (E19) è quantitativamente valida solo sotto certe condizioni ma comunque mostra che alla diminuzione di H da H_i ad H_f si accompagna una diminuzione di T da T_i ad T_f così che la smagnetizzazione del campione va di pari passo con la diminuzione della temperatura.

TERMODINAMICA DELLA RADIAZIONE TERMICA

I FASCI DI RADIAZIONE

I corpi materiali possono emettere, assorbire o riflettere la radiazione elettromagnetica con meccanismi diversi, tuttavia in questi appunti ci limiteremo a studiare i processi di emissione e assorbimento della radiazione puramente termici. La descrizione di questi fenomeni deve tenere conto sia delle caratteristiche della radiazione (frequenza, stato di polarizzazione ecc.) che delle caratteristiche chimico-fisiche del corpo emettitore e/o assorbitore e del mezzo in cui la radiazione si propaga. A questo proposito tutti i ragionamenti che verranno svolti nel seguito saranno relativi a propagazione nel vuoto; supporremo cioè che i corpi materiali che interagiscono con la radiazione siano immersi nello spazio vuoto. Per quel che riguarda lo stato di polarizzazione faremo l'ipotesi che la radiazione sia non polarizzata; la precisazione di questo concetto verrà effettuata se necessaria, nel seguito. Comunque si può sempre immaginare il fascio non polarizzato come costituito dalla sovrapposizione di due fasci di eguale frequenza ed uguale ampiezza, polarizzati rettilineamente su due piani π' e π'' perpendicolari tra loro e che si intersecano lungo la direzione di propagazione del fascio. In queste condizioni l'energia portata dal fascio F non polarizzato sarà uguale alla somma delle energie portate dai due fasci polarizzati F' e F'' , comunque siano stati scelti i piani π' e π'' . Se si adotta la scelta di considerare ciascuno dei due fasci polarizzati separatamente, si ottengono gli stessi risultati rispetto alla scelta di considerare il fascio non polarizzato, a parte la presenza di un fattore 2 nelle formule che verrà segnalata quando non risulti ovvia. Come detto sopra noi sceglieremo di studiare il fascio F non polarizzato somma dei fasci F' e F'' .

La radiazione che considereremo avrà frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ e i fasci si propagheranno in un angolo solido infinitesimo $d\omega$ preso intorno ad una direzione $\underline{\xi}$.

La sorgente dei fasci sarà costituita da un elemento infinitesimo di area ds ; quando vorremo calcolare tutta l'energia portata da un fascio di intensità finita occorrerà integrare sulla frequenza, sull'angolo solido e sull'area della sorgente.

Tutto ciò premesso immaginiamo un fascio elementare F che emerge dalla faccia f di un elemento di area ds con le caratteristiche indicate sopra. L'elemento di area ds può essere sia un elemento della superficie di un corpo materiale C che un elemento di area non appartenente ad un corpo materiale, nel qual caso il fascio è costituito da radiazione che attraversa l'elemento ds provenendo dal retro della faccia f .

In ogni caso indicheremo con \underline{n} la normale alla faccia f e con ϑ l'angolo tra il verso positivo di \underline{n} ed il verso positivo di $\underline{\xi}$. Come verso positivo di \underline{n} si intende quello diretto verso il semispazio che fronteggia f (Fig. F1), mentre con $\underline{\xi}$ si intende una semiretta con origine in un punto O posto all'interno di ds .

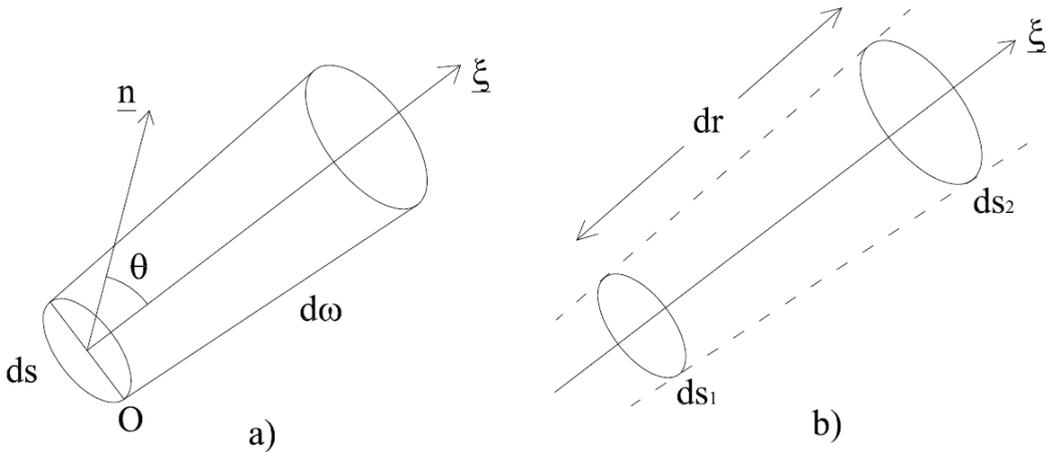


Fig. F1 - a) Il fascio F emerge da un elemento di superficie ds avente \underline{n} come normale esterna. F si propaga all'interno di un angolo solido $d\omega$ preso intorno alla direzione $\underline{\xi}$.

b) due sfere di raggio r e $r + dr$ centrate su ds intersecano F e definiscono due elementi di superficie ds_1 e ds_2

Notiamo infine che il flusso di energia portata dal fascio avrà un andamento periodico dettato dalla frequenza della radiazione contenuta nel fascio. Noi non seguiremo l'andamento periodico del flusso di energia ma ci riferiremo al valor medio del flusso nel periodo $T = \nu^{-1}$ della radiazione considerata.

Tracciamo ora due sfere con centro in ds , di raggio r e $r + dr$ le quali intersecano il fascio formando due areole ds_1 e ds_2 la cui traccia è mostrata in Fig. 1b.

Consideriamo l'energia infinitesima appartenente al fascio, contenuta al generico tempo t (o più precisamente il valor medio su un tempo $T = \nu^{-1}$) in un volumetto $d\tau = ds_1 dr$ che si estende da ds_1 a ds_2 all'interno del cilindretto delimitato da $d\omega$. Facciamo l'ipotesi che tale energia $dG_{\nu,\xi}$ sia proporzionale a ds , a $d\tau$ e a $d\nu$ attraverso una opportuna costante di proporzionalità che indichiamo con $b_{\nu,\xi}$:

$$dG_{\nu,\xi} = b_{\nu,\xi} ds d\tau d\nu = b_{\nu,\xi} ds ds_1 dr d\nu \quad (F1)$$

Possiamo definire una densità volumica di energia:

$$g_{\nu,\xi} = \frac{dG_{\nu,\xi}}{d\tau} = b_{\nu,\xi} ds d\nu \quad (F2)$$

Indicando con c la velocità della radiazione nel vuoto, l'intervallo dr verrà coperto nel tempo $dt = \frac{dr}{c}$ cosicché la potenza del fascio $d\pi_{\nu,\xi}$ sarà data da

$$d\pi_{\nu,\xi} = \frac{dG_{\nu,\xi}}{dt} = \frac{b_{\nu,\xi} ds ds_1 dr d\nu}{dr/c} = b_{\nu,\xi} c ds ds_1 d\nu = g_{\nu,\xi} c ds_1 \quad (F3)$$

Notiamo infine che essendo la radiazione per ipotesi non polarizzata il fascio è energeticamente isotropo intorno alla direzione $\underline{\xi}$ nel senso che se il fascio F si considera scisso in due fasci polarizzati linearmente su due piani ortogonali le energie dei due fasci rimangono le stesse qualunque sia l'orientamento dei due piani di polarizzazione.

POTERE EMISSIVO E POTERE RADIANTE

Consideriamo ora l'energia $dW_{\nu,\xi}$ che emerge dalla faccia f lungo la direzione $\underline{\xi}$ nel tempo dt portata dal fascio F che stiamo considerando. Questa energia espressa come

$dW_{v,\xi}$ in funzione di un certo gruppo di variabili è uguale all'energia espressa come $dG_{v,\xi}$ espressa in funzione di un altro gruppo di variabili. In particolare se $\pi_{v,\xi}$ è la potenza del fascio:

$$d\pi_{v,\xi} = \frac{dG_{v,\xi}}{dt} = \frac{dW_{v,\xi}}{dt}$$

Definiamo una grandezza $\varepsilon_{v,\xi}$ che chiamiamo “potere radiante” mediante la relazione

$$dW_{v,\xi} = \varepsilon_{v,\xi} ds \cos \mathcal{G} d\omega dv dt \quad (F4)$$

dove \mathcal{G} è l'angolo tra $\underline{\xi}$ e \underline{n} .

Questo significa che l'energia che emerge dall'elemento di superficie ds della faccia f nel tempuscolo dt lungo $\underline{\xi}$, viene considerata proporzionale: ad un fattore $\varepsilon_{v,\xi}$ chiamato potere radiante dell'elemento ds ; all'area apparente $ds \cos \mathcal{G}$ dell'elemento ds visto lungo $\underline{\xi}$; al tempuscolo dt ; all'angolo solido $d\omega$ entro cui viaggia il fascio F . La relazione (F4) può anche essere scritta esplicitando la potenza $d\pi_{v,\xi}$ portata dal fascio F :

$$d\pi_{v,\xi} = \varepsilon_{v,\xi} ds \cos \mathcal{G} d\omega dv \quad (F5)$$

Se l'elemento ds appartiene interamente ad un corpo materiale C e l'energia radiante da ds è totalmente emessa dal corpo C senza alcun contributo per diffusione o per riflessione di energia proveniente da altri elementi di superficie, il potere radiante $\varepsilon_{v,\xi}$ viene chiamato “potere emissivo” dell'elemento ds . In linea generale quindi l'energia irraggiata dall'elemento ds può avere due differenti origini: una parte ha origine per riflessione o per diffusione dell'energia ricevuta da ds e proveniente da altri elementi di superficie; il rimanente viene emesso da ds come risultato di processi di emissione interni all'elemento di superficie.

La relazione (F4) può essere espressa in altro modo introducendo le coordinate angolari di $\underline{\xi}$ rispetto ad \underline{n} . Consideriamo l'angolo solido $d\omega$ entro cui si propaga F e la sua intersezione con una sfera di raggio r . L'areola $d\sigma$ delimitata da $d\omega$ sulla superficie della sfera potrà essere scritta utilizzando le coordinate polari sferiche: $d\sigma = r \sin \vartheta d\vartheta r d\varphi$ cioè $d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ dove φ è l'angolo azimutale di $\underline{\xi}$ rispetto ad un riferimento angolare arbitrario.

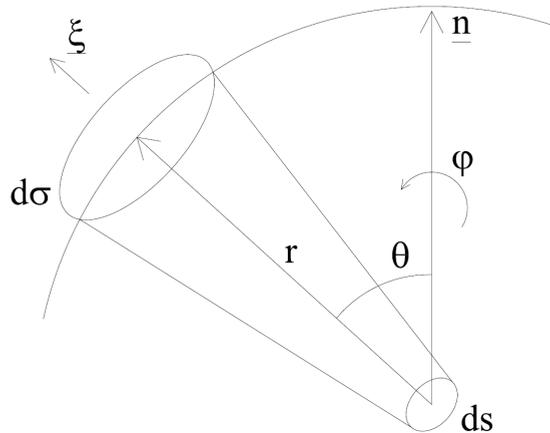


Fig. F2 - Gli angoli ϑ e φ che in coordinate polari individuano la direzione di $\underline{\xi}$ rispetto a \underline{n}

Sostituendo l'espressione di $d\omega$ nella (F4) otteniamo:

$$dW_{v,\xi} = \varepsilon_{v,\xi} ds \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dv dt$$

Supponiamo che dalla faccia f dell'areola ds emerga lungo ogni direzione $\underline{\xi}$ un fascio F come quello considerato finora. Integrando $dW_{v,\xi}$ per tutti i φ e tutti i ϑ ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$; $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$; vedi Fig. F1) avremo:

$$dW_v = \int_{\varphi,\vartheta} dW_{v,\xi} = dv ds dt \int_0^{\pi/2} \varepsilon_{v,\xi} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (F6)$$

$$\text{ovvero: } \frac{dW_v}{ds dt} = 2\pi d\nu \int_0^{\pi/2} \varepsilon_{\nu, \underline{\xi}} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$$

Integrando $\frac{dW_v}{ds dt}$ su tutte le frequenze definiamo una grandezza Z :

$$Z = \int \frac{dW_v}{ds dt} = 2\pi \int_0^\infty d\nu \int_0^{\pi/2} \varepsilon_{\nu, \underline{\xi}} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \quad (\text{F7})$$

La grandezza Z , che chiaramente esprime la densità areale della potenza totale emessa dall'elemento ds , è chiamata "radianza integrale" di ds .

Supponiamo che $\varepsilon_{\nu, \underline{\xi}}$ sia indipendente da $\underline{\xi}$, cioè da ϑ , cosicché possiamo scriverlo come ε_ν . Effettuando l'integrale su ν e ϑ avremo:

$$Z = \int \frac{dW_v}{ds dt} = 2\pi \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = \pi \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu \quad (\text{F8})$$

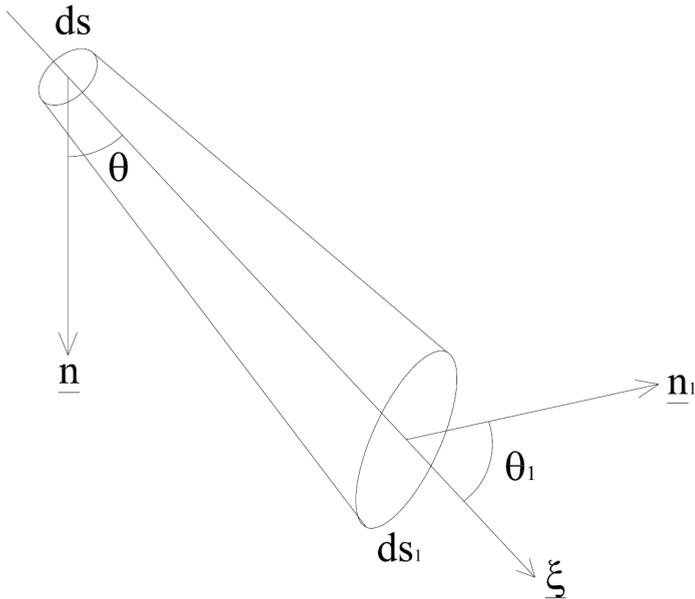


Fig. F3 - Il fascio f emesso da ds e l'elemento ds_1 su cui incide

Supponiamo che il fascio F che stiamo considerando incida su un altro elemento di area ds_1 , posto ad una distanza r da ds , la cui normale \underline{n}_1 forma un angolo \mathcal{G}_1 con $\underline{\xi}$ (Fig. F3). La componente di ds_1 perpendicolare a $\underline{\xi}$ sarà $ds_1 \cos \mathcal{G}_1$ e quindi l'angolo solido $d\omega$ potrà essere scritto $d\omega = \frac{ds_1 \cos \mathcal{G}_1}{r^2}$. Sostituendo questo valore nella (F4) si ottiene

$$dW_{v,\underline{\xi}} = \varepsilon_{v,\underline{\xi}} ds ds_1 \frac{\cos \mathcal{G} \cos \mathcal{G}_1}{r^2} dv dt \quad (F9)$$

D'altra parte se indichiamo con $d\omega_1$ l'angolo solido sotto cui ds è vista da ds_1 sarà

$d\omega_1 = \frac{ds \cos \mathcal{G}}{r^2}$ cosicché in forma simmetrica rispetto a $d\omega$ e $d\omega_1$ possiamo scrivere:

$$dW_{v,\underline{\xi}} = \varepsilon_{v,\underline{\xi}} d\omega d\omega_1 r^2 dv dt \quad (F10)$$

Abbiamo quindi che $dW_{v,\underline{\xi}}$ può essere espresso in tre forme diverse cioè la (F4), la (F9) e la (F10).

Come applicazione delle formule riportate fino ad ora consideriamo il caso di un corpo C di forma emisferica, di centro O e raggio ρ e di un elemento di superficie ds_1 posto in O con la normale \underline{n}_1 coincidente con l'asse di simmetria della semisfera (Fig. F4).

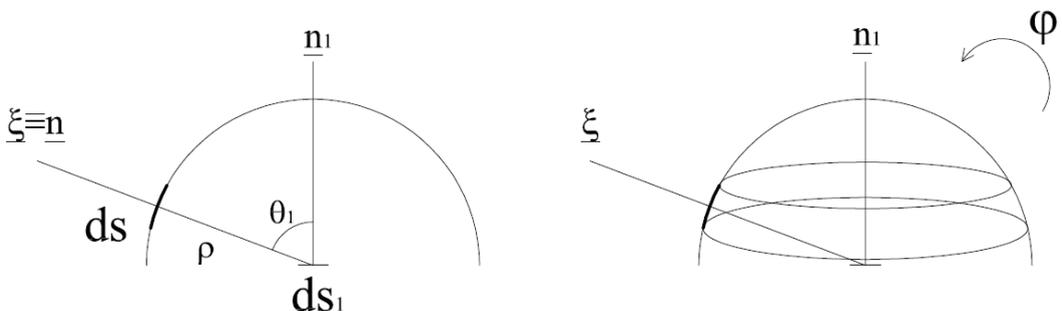


Fig. F4 - L'elemento ds_1 è posto al centro di una semisfera di raggio ρ .

La normale \underline{n} a ds coincide con la direzione $\underline{\xi}$

Vogliamo calcolare la potenza irradiata da C su ds_1 . A questo scopo notiamo che la potenza irradiata nell'intervallo di frequenze $d\nu$ e nel tempuscolo dt dall'elemento ds sull'elemento ds_1 è data dalla (F9) nella quale supponiamo che il potere radiante di ciascun elemento ds sia indipendente da $\underline{\xi}$. Avremo allora sempre con riferimento alla Fig. F4:

$$dW_{\nu,\xi} = \varepsilon_\nu \frac{ds ds_1}{r^2} \cos \mathcal{G} \cos \mathcal{G}_1 d\nu dt \quad ; \quad ds = \rho d\theta_1 \cdot \rho \sin \theta_1 d\varphi$$

Nella disposizione della Fig. F4 risulta evidente che $\mathcal{G} = 0$ in quanto $\underline{n} \equiv \underline{\xi}$ e che $r = \rho$ per tutti i valori di \mathcal{G}_1 . Inoltre sfruttando la simmetria cilindrica della calotta emisferica intorno alla normale \underline{n}_1 possiamo integrare l'espressione per $dW_{\nu,\xi}$ sull'angolo azimutale φ da 0 a 2π e sull'angolo \mathcal{G}_1 da 0 a $\pi/2$. La densità areale dell'energia irradiata dalla emisfera su ds_1 diviene:

$$\frac{dW}{ds_1} = \int_{\varphi, \mathcal{G}_1, \nu} dW_{\nu,\xi} = 2\pi dt \frac{1}{\rho^2} \int \rho^2 \sin \mathcal{G}_1 \cos \mathcal{G}_1 d\mathcal{G}_1 \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu = \pi dt \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu$$

Se consideriamo la potenza:

$$\frac{dW}{ds_1 dt} = \pi \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu = Z_1$$

Si ottiene quindi che la densità areale della potenza irradiata dalla emisfera su ds_1 è uguale alla radianza integrale di ds_1 .

Un'utile relazione può essere ottenuta confrontando le due espressioni che forniscono la potenza trasportata da un fascio uscente da un elemento di superficie, la prima in termini di densità di volume e di energia e la seconda in termini di potere radiante dell'elemento di superficie.

Eguagliando queste due relazioni, vale a dire la (F3) e la (F5) si ottiene

$$g_{\nu,\xi} c ds_1 = \varepsilon_{\nu,\xi} ds \cos \mathcal{G} d\omega d\nu$$

dove al posto di $d\omega$ possiamo porre il rapporto $\frac{ds_1}{r^2}$ ottenuto tracciando una sfera di raggio r centrata in ds . Inoltre indicando con ds_1 l'elemento di superficie delimitato da $d\omega$ avremo:

$$g_{\nu,\xi} = \frac{\varepsilon_{\nu,\xi}}{c} \frac{ds}{r^2} \cos \vartheta d\nu$$

Osserviamo infine che $\frac{ds \cos \vartheta}{r^2}$ è l'angolo solido $d\Omega$ sotto il quale viene visto l'elemento ds dall'elemento ds_1 definito sopra e posto a distanza r da ds cosicchè vale la relazione

$$g_{\nu,\xi} = \frac{\varepsilon_{\nu,\xi}}{c} d\Omega d\nu \quad (\text{F11})$$

che lega la densità volumica di energia in un punto a distanza r dalla superficie da cui emerge il fascio al potere radiante della medesima superficie.

Notiamo infine che in parecchie occasioni il potere radiante è conosciuto come funzione di λ piuttosto che di ν . In questo caso la (F4) si scriverà:

$$dW_{\lambda,\xi} = \varepsilon_{\lambda,\xi} ds \cos \vartheta d\omega d\lambda dt$$

dove $\varepsilon_{\lambda,\xi}$ è il potere radiante riferito alla lunghezza d'onda λ invece che alla frequenza

ν . Confrontando l'equazione scritta sopra con la (F4) si ottiene: $\varepsilon_{\lambda,\xi} |d\lambda| = \varepsilon_{\nu,\xi} |d\nu|$ e poiché è

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ cioè } |d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda| \text{ avremo: } \varepsilon_{\lambda,\xi} |d\lambda| = \varepsilon_{\nu,\xi} \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda| \text{ cioè:}$$

$$\varepsilon_{\lambda,\xi} = \varepsilon_{\nu,\xi} \frac{c}{\lambda^2} = \varepsilon_{\nu,\xi} \frac{\nu^2}{c}$$

cosicchè è possibile esprimere il potere radiante in funzione sia di ν che di λ .

DIFFUSIONE, ASSORBIMENTO E RIFLESSIONE DELLA RADIAZIONE

Con riferimento alla Fig. F1 consideriamo il caso che sulla faccia f dell'elemento di superficie ds incida un fascio F propagantesi all'interno di un angolo solido $d\omega$ intorno ad una direzione $\underline{\xi}$. Sia Σ una superficie chiusa cui appartiene l'elemento ds di cui f costituisce una faccia rivolta verso l'esterno. Se la superficie Σ è una superficie immateriale, il fascio attraverserà Σ senza subire alterazioni, se invece Σ è la superficie esterna di un corpo o la superficie interna di una cavità, indicando con $dW_{\nu,\xi}$ l'energia che incide su ds nel tempuscolo dt , potremo dividere $dW_{\nu,\xi}$ in due parti: $dW_{\nu,\xi}^{(r)}$ che rappresenta la frazione di energia che dopo l'interazione di F con Σ viene restituita al campo di radiazione e $dW_{\nu,\xi}^{(a)}$ che, sottratta al campo di radiazione rimane racchiusa dentro Σ ed eventualmente trasformata in altre forme di energia. Sarà evidentemente:

$$dW_{\nu,\xi}^{(r)} + dW_{\nu,\xi}^{(a)} = dW_{\nu,\xi}.$$

Definiamo due rapporti: il primo $\alpha_{\nu,\xi}$ chiamato fattore di assorbimento e il secondo $\beta_{\nu,\xi}$ chiamato fattore di restituzione.

Più precisamente avremo:

$$\alpha_{\nu,\xi} = \frac{dW_{\nu,\xi}^{(a)}}{dW_{\nu,\xi}} \quad ; \quad \beta_{\nu,\xi} = \frac{dW_{\nu,\xi}^{(r)}}{dW_{\nu,\xi}} \quad (F12)$$

Sarà anche: $0 \leq \alpha, \beta \leq 1$; inoltre il valore dei due fattori dipenderà oltre che dalla natura di Σ , anche da $\underline{\xi}$, da ν e dallo stato di polarizzazione del fascio F che noi per semplicità abbiamo supposto non polarizzato ed energeticamente isotropo intorno a $\underline{\xi}$. Nella pratica tre casi limite sono particolarmente interessanti: il primo è caratterizzato dall'assenza di interazione di F con ds ed è tale che $\alpha_{\nu,\xi}$ sia uguale a zero, il secondo, ancora tale che $\alpha_{\nu,\xi}$ sia uguale a zero, è però caratterizzato dal fatto che dopo l'interazione con ds l'energia trasportata da F viene tutta diffusa nel semispazio di

fronte alla faccia f ; il terzo è caratterizzato dall'assorbimento totale dell'energia di F da parte di ds e quindi tale che risulta $\alpha_{\nu, \xi} = 1$.

Nel primo caso sia l'elemento $d\sigma$ che la superficie Σ sono perfettamente trasparenti; nel secondo caso il corpo riflette e/o diffonde interamente la radiazione che incide su di esso (comportamento cui si avvicinano alcune superfici metalliche) nel terzo caso il corpo è perfettamente assorbente (comportamento cui si avvicinano alcune sostanze nere e opache quale il nerofumo). Notiamo che tra il caso uno da una parte e gli altri due dall'altra esiste una fondamentale differenza in quanto nei casi due e tre la superficie ds deve appartenere ad un corpo materiale.

Ricordiamo infine che un corpo che risulti totalmente assorbente per qualsiasi tipo di radiazione (direzione di propagazione, frequenza, stato di polarizzazione) viene chiamato corpo nero e che la radiazione in equilibrio con un corpo nero è detta radiazione nera.

LA CAVITÀ ISOTERMA E LA FUNZIONE UNIVERSALE DI KIRCHHOFF

Nelle considerazioni svolte fino ad ora non abbiamo preso in esame l'origine fisica della radiazione e la trasformazione che la radiazione subisce quando viene assorbita da un corpo. Possiamo ora precisare queste condizioni stabilendo che l'origine dei fasci di radiazione di cui ci stiamo occupando è puramente termica nel senso che proviene solo dall'energia termica posseduta dal corpo.

Questo significa che le altre forme di energia, meccanica, elettrica, chimica ecc. non sono coinvolte come fonte di energia raggiante. Altrettanto dicasi per l'assorbimento: l'energia raggiante assorbita da un corpo viene integralmente trasformata in energia termica. Quando queste condizioni sono soddisfatte, si dice che l'emissione e l'assorbimento di radiazione hanno carattere puramente termico. È chiaro che in queste condizioni una grandezza estremamente importante è rappresentata dalla temperatura dei corpi che emettono o assorbono la radiazione.

Al fine di studiare questi processi introduciamo il concetto di cavità isoterma di Kirchhoff.

Questa cavità è una cavità completamente chiusa o con delle aperture di area infinitesima, formata da uno o più corpi di natura uguale o diversa, tutti alla medesima temperatura e tali che l'irraggiamento verso l'esterno delle pareti della cavità sia trascurabile.

La cavità può contenere al suo interno altri corpi materiali che all'equilibrio si trovano alla sua stessa temperatura.

Nell'interno di una siffatta cavità sarà presente, in genere, radiazione di tutte le frequenze come verificato sperimentalmente in oggetti che simulano una cavità di Kirchhoff. Queste radiazioni sono continuamente emesse da ogni elemento di superficie interna della cavità dopodichè si propagano fino ad essere assorbite, riflesse o diffuse da qualche altro elemento superficiale. In questo modo si effettua un continuo trasporto di energia tra gli elementi di superficie della parete interna della cavità. Di conseguenza si stabilisce un campo di radiazione nella cui formazione entrano in gioco sia le radiazioni emesse per processi di emissione propri da ogni elemento della superficie interna della cavità sia quelle provenienti da elementi esterni all'elemento ds e da questo restituite alla cavità. Pertanto un fascio emergente da un elemento di superficie interno è dovuto in parte a radiazione emessa per processi interni all'elemento stesso e in parte a radiazione riflessa o diffusa.

Poiché il tempo che intercorre tra i processi di emissione e successiva diffusione o assorbimento è estremamente breve è molto difficile e comunque non significativo osservare le fluttuazioni del campo di radiazione esistente all'interno della cavità: di conseguenza se la temperatura della cavità viene mantenuta costante mediante un termostato potremo affermare che la cavità si trova in condizioni di equilibrio con il campo di radiazione esistente al suo interno e che il campo di radiazione si trova in uno stato stazionario.

Supponiamo ora di praticare un'apertura a estremamente piccola nella parete di una cavità isoterma (cioè in contatto con un termostato) di Kirchhoff e stabiliamo che l'area dell'apertura sia così piccola rispetto alla cavità che l'eccesso o il difetto di intensità del campo di radiazione all'interno della cavità, dovuto allo scambio con l'esterno sia trascurabile e comunque venga compensato dall'energia che la cavità assorbe o cede al termostato.

Risulta evidente che in queste condizioni il fattore di assorbimento del forellino è uguale ad uno qualunque siano le caratteristiche della radiazione che incide su a . Infatti se una certa quantità di energia raggiante penetra nella cavità attraverso a , la frazione che ne riuscirà sarà comunque proporzionale al rapporto tra l'area dell'apertura e l'area della superficie interna della cavità, rapporto che abbiamo stabilito essere così piccolo da risultare trascurabile. Pertanto, rispetto alle radiazioni che dall'esterno incidono sull'apertura, questa presenta un fattore di assorbimento uguale ad uno e quindi si comporta come se fosse un elemento nero.

Consideriamo ora due cavità K_1 e K_2 , entrambe alla medesima temperatura nella parete di ciascuna delle quali sia stata praticata un'apertura. Queste aperture indicate con a_1 e a_2 , siano sistemate in modo che risultino almeno parzialmente allineate così che una certa quantità di energia raggiante proveniente da ciascuna cavità possa essere portata dentro l'altra in ogni intervallo di tempo dt . Ruotiamo inoltre una cavità rispetto all'altra di un angolo qualsiasi intorno alla congiungente ξ di a_1 e a_2 . Supponiamo ora di interporre, tra le due cavità, dei filtri che facciano passare solo radiazione con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ polarizzata linearmente in un piano π scelto arbitrariamente.

La quantità di energia che con le solite limitazioni e nel tempuscolo dt esce da K_1 e penetra dentro K_2 sarà data dalla relazione (F10) corretta per la polarizzazione:

$$dW_{\nu,\xi,p}^{1\rightarrow 2} = \varepsilon_{\nu,\xi,p}^{(1)} r^2 d\omega_1 d\omega_2 d\nu dt$$

dove $\varepsilon_{\nu,\xi,p}^{(1)}$ è il potere radiante dall'apertura a_1 in uno stato di polarizzazione definito e l'aggiunta della lettera p specifica che si tratta di radiazione polarizzata. Analogamente l'energia che da K_2 fluirà verso K_1 sarà:

$$dW_{\nu,\xi,p}^{2\rightarrow 1} = \varepsilon_{\nu,\xi,p}^{(2)} r^2 d\omega_1 d\omega_2 d\nu dt$$

Queste radiazioni penetrano dentro K_1 e K_2 e per quello che abbiamo visto rimangono intrappolate all'interno della cavità, cosicché se i due flussi di energia fossero diversi, ad esempio $dW_{\nu,\xi,p}^{2\rightarrow 1} > dW_{\nu,\xi,p}^{1\rightarrow 2}$, dell'energia fluirebbe continuamente da K_2 verso K_1 .

Poiché le due cavità sono termostate la temperatura di K_1 e K_2 rimarrebbe invariata ma un flusso di energia termica andrebbe continuamente da un corpo a temperatura T ad un altro alla stessa temperatura (senza l'intervento di alcun altro dispositivo) in palese violazione del II principio della Termodinamica.

Dovendo essere $dW^{1 \rightarrow 2} = dW^{2 \rightarrow 1}$ deve essere $\varepsilon_{\nu, \xi, p}^1 = \varepsilon_{\nu, \xi, p}^2$.

Tenendo presente che le due cavità sono costituite di materiali qualsiasi con le aperture praticate in maniera qualsiasi e che arbitrario è il valore di ν , la direzione di $\underline{\xi}$, la scelta del piano π di polarizzazione e la sua giacitura rispetto a a_1 e a_2 , ne consegue che i poteri radianti che indichiamo con $\varepsilon^{(1)}$ e con $\varepsilon^{(2)}$ devono essere indipendenti dalla natura del materiale costituente K_1 e K_2 , dalla direzione di $\underline{\xi}$ e dalla giacitura di π rispetto ad a_1 e a_2 . Quindi $\varepsilon^{(1)}$ ed $\varepsilon^{(2)}$ potranno dipendere solo da ν e da T come confermato dall'esperienza. I ragionamenti fatti per la radiazione polarizzata nel piano π possono essere ripetuti per la radiazione polarizzata in un piano π' perpendicolare a π . Se ora consideriamo il fascio che si ottiene sommando i due fasci polarizzati, questo corrisponderà a radiazione non polarizzata e per essa potremo definire due poteri radianti relativi alle due cavità, $\varepsilon_{\nu, T}^1$ ed $\varepsilon_{\nu, T}^2$, uguali tra loro, per i quali varranno tutte le considerazioni fatte precedentemente per $\varepsilon^{(1)}$ ed $\varepsilon^{(2)}$.

Il ragionamento svolto fino ad ora ci porta quindi a concludere che se due cavità di Kirchhoff totalmente diverse hanno la stessa temperatura i loro poteri radianti sono eguali qualsiasi sia la loro forma, la loro dimensione ed i materiali di cui sono fatte. Questa conclusione apparentemente sorprendente diventa più comprensibile se viene ribaltata nel modo seguente: se due cavità completamente diverse hanno lo stesso potere radiante e quindi in assenza di interventi dall'esterno sono in equilibrio termico, diciamo che hanno in comune una proprietà che chiamiamo temperatura. Concludiamo quindi con l'affermazione che il potere radiante verso l'esterno di un'apertura estremamente piccola praticata in una cavità isoterma di Kirchhoff è funzione solo della frequenza della radiazione e della temperatura T dei corpi che costituiscono la cavità.

Questa funzione rappresentata con $\varepsilon_{\nu,T}$, è nota come “funzione universale di Kirchhoff” e la determinazione della sua forma analitica ha segnato l’inizio della fisica quantistica. Ripetiamo ancora una volta che la quantità $\varepsilon_{\nu,T}$ appena introdotta è relativa al fascio non polarizzato ed è maggiore di un fattore 2 di $\varepsilon_{\nu,T,p}$ cioè della grandezza corrispondente relativa ad uno dei due fasci polarizzati in cui si può risolvere F.

POTERE EMISSIVO E POTERE RADIANTE DI UNA CAVITÀ ISOTERMA

Se ora immaginiamo un elemento di superficie ds all’interno di una cavità isoterma K, questo elemento potrà trovarsi sulla superficie interna e quindi giacere su un corpo materiale, oppure potrà essere preso nello spazio vuoto all’interno della cavità.

In ogni caso, a causa del campo di radiazione esistente dentro K, da ds emergerà un fascio di radiazione che supponiamo non polarizzata di cui al solito consideriamo la parte avente frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$, direzione $\underline{\xi}$ e che sia contenuta nell’angolo solido $d\omega$ preso intorno a $\underline{\xi}$. Possiamo quindi scrivere per l’energia che emerge da ds nel tempuscolo dt la relazione (F4) cioè:

$$dW_{\nu,\xi} = \varepsilon_{\nu,\xi} ds \cos \mathcal{G} d\omega d\nu dt \quad (\text{F13})$$

con il solito significato di \mathcal{G} , $d\omega$, $d\nu$ e dt . Se P_1 è il punto in cui la semiretta $\underline{\xi}$ incontra la parete di K, ds_1 l’areola delimitata da $d\omega$ intorno a P_1 , e $d\omega_1$ l’angolo solido sotto cui ds è visto da P_1 la relazione (F13) può essere scritta nella forma data dall’equazione (F10):

$$dW_{\nu,\xi} = \varepsilon_{\nu,\xi} d\omega d\omega_1 r^2 d\nu dt \quad (\text{F14})$$

Immaginiamo ora di praticare intorno a P_1 un’apertura nella parete di K la cui area corrisponde a quella delimitata dal $d\omega$ sulla parete di K intorno a P_1 .

In queste condizioni l'energia $dW_{v,\xi}$ uscirà da K e se noi la pensiamo come proveniente dall'areola ds_1 potremo scrivere l'energia $dW_{v,\xi}$ come indicato dalla relazione (F4), tenendo conto che il potere radiante $\varepsilon_{v,\xi}$ verso l'esterno di un'apertura praticata in una cavità isoterma di Kirchhoff è uguale a $\varepsilon_{v,T}$. Avremo quindi:

$$dW_{v,T} = \varepsilon_{v,T} ds_1 \cos \vartheta_1 d\omega_1 d\nu dt \quad (F15)$$

dove compare $d\omega_1$ e non $d\omega$ poiché le radiazioni uscenti da ds_1 sono tutte e sole quelle provenienti da ds che come già detto è visto da P_1 sotto l'angolo solido $d\omega_1$.

Poiché per costruzione di ds_1 sussiste la relazione $ds_1 \cos \vartheta_1 = r^2 d\omega$ la (F15) diventa:

$$dW_{v,\xi} = \varepsilon_{v,T} r^2 d\omega d\omega_1 d\nu dt \quad (F16)$$

Confrontando la (F14) con la (F16) si ottiene finalmente:

$$\varepsilon_{v,\xi} = \varepsilon_{v,T}$$

In conclusione si deduce che il potere radiante $\varepsilon_{v,\xi}$ di un elemento di superficie ds preso all'interno di una cavità isoterma di Kirchhoff è uguale al potere radiante di un'apertura infinitesima praticata nella parete della cavità e che ambedue questi poteri radianti sono uguali alla funzione universale di Kirchhoff, cosicché $\varepsilon_{v,T}$ quando è considerato in relazione ad una cavità isoterma viene chiamato genericamente potere radiante della cavità.

Vogliamo ora evidenziare alcune conseguenze delle proprietà che abbiamo visto essere possedute da una cavità isoterma di Kirchhoff. La prima e più importante è che il campo di radiazione, cioè il potere radiante, ad una qualsiasi frequenza dipenderà unicamente dalla temperatura della cavità cosicché cavità costruite con materiali diversi ma che si trovino alla stessa temperatura non differiscono sensibilmente per quel che riguarda il campo di radiazione al loro interno.

Notiamo anche che poiché i fasci di radiazione presenti all'interno della cavità sono energeticamente isotropi è possibile affermare che vale la relazione (F8) per la radianza integrale Z di un elemento di superficie ds con la conseguenza che anche la radianza integrale è funzione solo della temperatura della cavità.

Supponiamo ora di introdurre nella cavità un corpo M di natura qualsiasi che per scambio termico si porterà alla temperatura della cavità. In queste condizioni l'introduzione di M non altera il campo di radiazione nella regione di spazio diversa da quella occupata da M , in quanto sappiamo che il potere radiante della cavità non dipende dalla natura dei corpi che la costituiscono, ma solo dalla temperatura.

Con riferimento ai fasci di radiazione provenienti da un elemento ds di superficie della cavità, posizioniamo M in modo tale che un suo elemento superficiale ds_M si sovrapponga esattamente a ds .

L'invarianza del campo di radiazione ci assicura allora che il potere radiante di un elemento di superficie di qualsiasi corpo contenuto nella cavità o facente parte della parete della cavità e che si trovi alla medesima temperatura è uguale al potere radiante di un elemento ds di superficie interna della cavità che sappiamo essere uguale a $\varepsilon_{v,T}$.

Da queste considerazioni si deduce che i corpi che costituiscono una cavità isoterma di Kirchhoff possano essere sostituiti con altri corpi alla medesima temperatura senza alterare il campo di radiazione all'interno della cavità.

Se il corpo M è nero, cioè tale da risultare totalmente assorbente, l'energia che incide su ds_M provenendo da tutti i fasci elementari presenti dentro K verrà tutta assorbita da M . Affinché il campo di radiazione rimanga inalterato l'emissione di radiazione da parte dell'elemento ds_M dovrà essere uguale a quella che in assenza di M proviene da ds , il che vuol dire che il potere emissivo di ds_M uguale per definizione al suo potere radiante deve essere uguale al potere radiante di ds che sappiamo essere $\varepsilon_{v,T}$. Di conseguenza la funzione universale $\varepsilon_{v,T}$ è uguale al potere emissivo di un qualsiasi elemento superficiale nero. Se in una cavità isoterma pratichiamo un'apertura a sufficientemente piccola sappiamo che il fattore di assorbimento di a è uguale ad 1.

Allo stesso tempo sappiamo che il potere radiante di a è uguale a $\varepsilon_{v,T}$ cioè è uguale al potere emissivo di un elemento superficiale nero cosicché l'apertura a si comporta sia in emissione che in assorbimento come un elemento di corpo nero. Questa proprietà suggerisce che al fine di realizzare una buona approssimazione ad un corpo nero si prenda un'apertura piccolissima praticata attraverso la parete di una cavità isoterma di Kirchhoff. La cavità K con l'apertura a viene chiamata corpo nero di Kirchhoff e la radiazione emessa radiazione nera.

Consideriamo ancora una cavità isoterma K nel cui interno sia stabilito un campo stazionario di radiazione e preso un punto P al suo interno chiamiamo $d\tau$ un volume elementare intorno a P . Indicando con dU_ν l'energia raggiante con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ contenuta dentro $d\tau$, possiamo porre dU_ν proporzionale a $d\tau$ e $d\nu$ attraverso un coefficiente u_ν chiamato densità volumica di energia per la frequenza ν :

$$dU_\nu = u_\nu d\nu d\tau \quad (F17)$$

È bene notare che tra la u_ν definita dalla (F17) e $g_{\nu,\xi}$ definita dalla (F2) corre una sostanziale differenza in quanto $g_{\nu,\xi}$ è la densità di energia relativa ad un particolare fascio che viaggia lungo ξ , mentre u_ν comprende fasci che viaggiano in tutte le direzioni. Se integriamo la (F17) sulle frequenze otterremo il valore dU di tutta l'energia contenuta entro $d\tau$ e quindi la densità totale di energia u , funzione della sola temperatura sarà:

$$dU = d\tau \int_0^\infty u_\nu d\nu \quad ; \quad u = \frac{dU}{d\tau} = \int_0^\infty u_\nu d\nu \quad (F18)$$

Possiamo ora ricavare la relazione che intercorre tra u_ν e il potere radiante $\varepsilon_{v,T}$ della cavità. A questo scopo sia P un punto interno a K , $\underline{\xi}$ una semiretta uscente da P , $d\omega$ un angolo solido infinitesimo intorno a ξ , P_1 il punto in cui $\underline{\xi}$ incontra la parete di K , ds_1 l'areola intercettata da $d\omega$ sulla parete di K e $d\tau$ un volumetto intorno a P .

Considerando un fascio di radiazione con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$, contenuto all'interno di $d\omega$ e che procede lungo $\underline{\xi}$ sappiamo dalla (F2) che la densità di energia $g_{\nu,\xi}$ portata da questo fascio è data da:

$$g_{\nu,\xi} = \frac{dG_{\nu,\xi}}{d\tau} \quad \text{cioè} \quad dG_{\nu,\xi} = g_{\nu,\xi} d\tau$$

Sostituendo la (F11) nell'equazione precedente avremo:

$$dG_{\nu,\xi} = \frac{\varepsilon_{\nu,\xi}}{c} d\Omega d\nu d\tau$$

Poiché in una cavità isoterma di Kirchhoff il potere radiante $\varepsilon_{\nu,\xi}$ di un elemento di superficie ds è uguale alla funzione universale $\varepsilon_{\nu,T}$ possiamo porre:

$$dG_{\nu,\xi} = \frac{\varepsilon_{\nu,T}}{c} d\Omega d\nu d\tau \quad (\text{F19})$$

dove $d\Omega$ indica l'angolo solido sotto il quale l'elemento di superficie ds_1 è visto da P.

Integrando su tutte le direzioni sarà:

$$dG_\nu = \int_{\Omega} dG_{\nu,\xi} = 4\pi \frac{\varepsilon_{\nu,T}}{c} d\nu d\tau$$

D'altra parte dG_ν è la somma dell'energia portata da tutti i fasci con frequenza ν che attraversano $d\tau$, indicata con dU_ν nella (F17). Quindi

$$dG_\nu = dU_\nu = u_\nu d\nu d\tau = \frac{4\pi}{c} \varepsilon_{\nu,T} d\nu d\tau$$

cosicchè:

$$u_\nu = \frac{4\pi\varepsilon_{\nu,T}}{c} \quad (\text{F20})$$

Integrando la (F20) su tutte le frequenze avremo

$$\int_0^\infty u_\nu d\nu = u = \frac{4\pi}{c} \int \varepsilon_{\nu,T} d\nu = \frac{4}{c} Z \quad (\text{F21})$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo introdotto la radianza integrale definita dalla (F7) usando un coefficiente $\varepsilon_{v,\xi}$ che nel caso di una cavità isoterma è uguale alla funzione universale $\varepsilon_{v,T}$ di Kirchoff. Risultato di questo calcolo è quindi che la densità totale di energia in una cavità isoterma è funzione solo della temperatura della cavità.

IL TEOREMA DI KIRCHHOFF

Abbiamo visto che se al posto di un elemento di superficie ds appartenente ad una cavità di Kirchoff consideriamo l'elemento di superficie ds_M di un corpo M avente natura chimico-fisica diversa da ds , ma tale da ricoprirla esattamente, il campo di radiazione dentro K non subisce alcun cambiamento. Ciò significa che poiché in generale un corpo assorbe, diffonde e riflette un fascio di radiazione, è la somma di questi processi che contribuisce a formare il campo di radiazione. Questo significa che un elemento di superficie di K si può sostituire con un qualsiasi altro elemento ds^* , anche con caratteristiche di emettitore nero, che lo ricopra esattamente, qualunque sia il potere emissivo di ds e ds^* . In altre parole il valore del potere emissivo di un elemento di superficie non ha alcuna importanza per la formazione del campo di radiazione all'interno di K, in quanto il campo di radiazione è determinato dal potere radiante degli elementi di superficie che nel caso di una cavità isoterma di Kirchoff ha lo stesso valore, dato dalla funzione universale $\varepsilon_{v,T}$ di Kirchoff, qualunque sia il materiale di cui la cavità è costituita.

Come abbiamo già detto il potere radiante denota la quantità di energia che emerge dalla faccia f di un elemento di superficie ds , comprendendo sia la parte proveniente dai processi di emissione propri del corpo C cui appartiene ds , che la frazione dell'energia incidente su ds che viene restituita al campo di radiazione per diffusione, riflessione e trasmissione.

Poiché all'interno della cavità K il potere radiante di un elemento di superficie ds è uguale a quello di un elemento di corpo nero, questo significa che se il potere emissivo di

ds è molto più basso di $\varepsilon_{\nu,T}$ (cioè del potere radiante di un corpo nero) anche il fattore di assorbimento $\alpha_{\nu,\xi}$ deve essere minore di quello del corpo nero ($\alpha = 1$) in modo tale che la radiazione riflessa o diffusa compensi la radiazione che non viene emessa. Il fatto che esista un legame tra potere emissivo e fattore di assorbimento può essere precisato esattamente con il Teorema di Kirchhoff il quale, pur con notevoli difficoltà è stato verificato sperimentalmente. Senza soffermarci sulle verifiche sperimentali passiamo ad esaminare cosa stabilisce questo teorema. Sia K una cavità isoterma di Kirchhoff e siano ds e ds^* due elementi di superficie sulla parete interna di K . Sia $dW_{\nu,T}^*$ la quantità di energia portata su ds in un tempuscolo dt da un fascio elementare proveniente da ds^* con le solite limitazioni relative alla frequenza ν , all'angolo solido $d\omega$ ed alla direzione $\underline{\xi}$ che rappresenta la congiungente di ds con ds^* . Ricordando la (F9) sarà:

$$dW_{\nu,\xi}^* = \varepsilon_{\nu,T} ds ds^* \frac{\cos \mathcal{G} \cos \mathcal{G}^*}{r^2} d\nu dt$$

dove \mathcal{G} e \mathcal{G}^* sono gli angoli che le normali a ds e ds^* formano con $\underline{\xi}$, r è la distanza tra ds e ds^* ed al posto del generico potere radiante $\varepsilon_{\nu,\xi}$ abbiamo posto $\varepsilon_{\nu,T}$, cioè il potere radiante dalla cavità. Una frazione $\alpha dW_{\nu,\xi}^*$ sarà assorbita da ds mentre una frazione $(1-\alpha)dW_{\nu,\xi}^*$ sarà restituita al campo di radiazione. Contemporaneamente l'elemento ds emetterà per processi di emissione propri del materiale che lo costituisce una quantità di energia $dW_{\nu,\xi}$ uguale a:

$$dW_{\nu,\xi} = \tilde{\varepsilon}_{\nu,\xi} ds ds^* \frac{\cos \mathcal{G} \cos \mathcal{G}^*}{r^2} d\nu dt$$

dove $\tilde{\varepsilon}_{\nu,\xi}$ rappresenta il potere emissivo di ds

Affinché il bilancio sia nullo e cioè l'elemento ds non perda né guadagni alcuna quantità di energia deve essere, semplificando la notazione:

$$\varepsilon_{\nu,T} = (1-\alpha)\varepsilon_{\nu,T} + \tilde{\varepsilon}_{\nu,\xi}$$

da cui si ottiene

$$\varepsilon_{\nu,T} = \frac{\tilde{\varepsilon}_{\nu,\xi}}{\alpha} \quad (F22)$$

Deve quindi valere il seguente teorema di Kirchhoff: “In un corpo qualsiasi che soddisfa le condizioni di Kirchhoff relativamente alla natura puramente termica dei fenomeni di emissione e assorbimento di radiazione, per qualsiasi elemento di superficie il rapporto tra potere emissivo e fattore di assorbimento relativamente a radiazioni di uguali caratteristiche, è uguale alla funzione universale $\varepsilon_{\nu,T}$ di Kirchhoff qualunque sia la natura della superficie, la direzione di propagazione e lo stato di polarizzazione della radiazione, dipendendo soltanto dalla frequenza della radiazione e dalla temperatura del corpo”. Si deduce quindi da questo Teorema che il potere emissivo di un elemento di superficie è minore o uguale alla funzione universale $\varepsilon_{\nu,T}$ di Kirchhoff:

$$\tilde{\varepsilon}_{\nu,\xi} = \alpha \varepsilon_{\nu,T} \leq \varepsilon_{\nu,T}$$

LA PRESSIONE DI RADIAZIONE

Vogliamo ora mostrare che il campo di radiazione produce una pressione sulla superficie dei corpi investiti da fasci presenti nel campo. Questa proprietà si deduce dalle equazioni di Maxwell del campo elettromagnetico, ma una dimostrazione semplice può essere data considerando la radiazione elettromagnetica nel suo aspetto corpuscolare cioè costituita da fasci di fotoni. A questo proposito, i fondamenti della meccanica quantistica ci dicono che un fotone di frequenza ν e di lunghezza d'onda λ soddisfa le seguenti relazioni

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

dove ε è l'energia del fotone, c è la velocità della luce nel vuoto, p il modulo del momento del fotone e h è la costante di Planck.

Sia K una cavità isoterma di Kirchhoff di volume V ; poiché il campo di radiazione dentro K non si altera sostituendo gli elementi della parete interna con altri totalmente riflettenti a tutte le lunghezze d'onda, ammettiamo che questa condizione sulla riflettività valga per tutta la superficie interna di K .

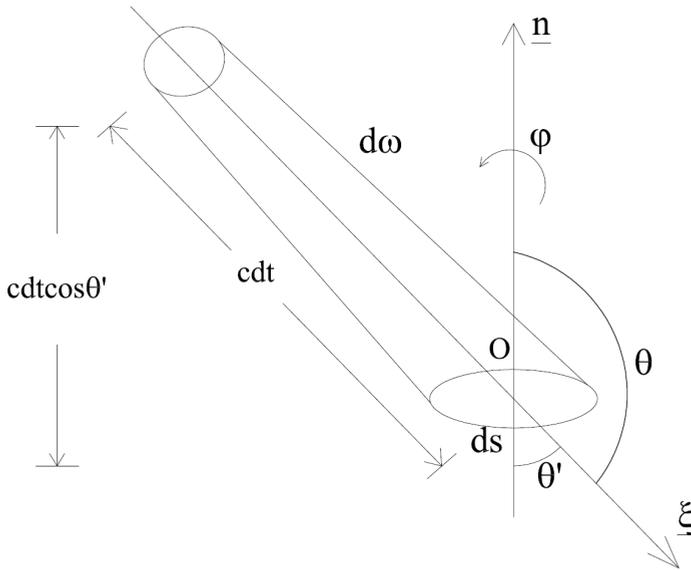


Fig. F5 - Il volume $dV = c \cos \mathcal{G}' dt ds$ che contiene i fotoni che colpiscono ds nell'intervallo dt muovendosi lungo $\underline{\xi}$

Preso un punto O sulla parete interna della cavità, sia \underline{n} la normale esterna alla superficie di K nel punto O e sia $\underline{\xi}$ una direzione il cui verso positivo forma un angolo \mathcal{G} con \underline{n} (Fig. F5) ed il cui angolo azimutale φ cioè l'angolo di cui $\underline{\xi}$ è ruotato rispetto ad un semipiano passante per \underline{n} abbia un valore qualsiasi.

Se indichiamo con $d\omega$ un angolo solido infinitesimo preso intorno a $\underline{\xi}$ che intercetta sulla parete di K l'areola ds , varrà per $d\omega$ la ben nota relazione $d\omega = \sin \mathcal{G} d\mathcal{G} d\varphi$. Consideriamo anche un volume infinitesimo dV intorno a $\underline{\xi}$ con base ds , altezza cdt e quindi con $dV = c dt ds \cos \mathcal{G}'$, dove $\mathcal{G}' = \pi - \mathcal{G}$ e dt è un intervallo temporale infinitesimo.

Sia $\rho_{\nu, \underline{\xi}} d\nu d\omega$ il numero di fotoni per unità di volume della cavità, diretti lungo $\underline{\xi}$ all'interno di $d\omega$ con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$.

Se supponiamo che $\rho_{\nu, \xi}$ sia isotropa e che, quindi, la densità $\rho_{\nu, \xi}$ non dipenda da $\underline{\xi}$, indichiamo con ρ_ν la densità di volume di fotoni con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ che si muovono lungo una direzione qualsiasi all'interno della cavità.

Immaginiamo ora un fotone con frequenza ν che si muove lungo la direzione $\underline{\xi}$ all'interno di $d\omega$ e che quindi si dirige verso l'elemento di superficie ds dal quale, dopo l'urto, viene riflesso.

La componente p_n del momento lungo \underline{n} dopo riflessione sarà cambiata in $-p_n$ cosicché il modulo dell'impulso totale rilasciato dal fotone perpendicolarmente a ds sarà uguale a $2|p_n|$. D'altra parte se il fotone è diretto lungo $\underline{\xi}$ sarà $p_n = p \cos \mathcal{G}'$ dove p è uguale come abbiamo visto a $\frac{h}{\lambda}$. In definitiva l'impulso ceduto dal fotone all'elemento di

superficie ds , a causa della riflessione speculare sarà $\Delta p = 2p \cos \mathcal{G}' = 2\frac{h}{\lambda} \cos \mathcal{G}'$. I fotoni con frequenza ν diretti lungo $\underline{\xi}$ che nel tempuscolo dt incidono su ds saranno quelli contenuti nel volume cilindrico dV e che si muovono entro $d\omega$. Considerato che la densità di fotoni è isotropa questo numero dn_ν sarà:

$$dn_\nu = \rho_\nu c \cos \mathcal{G}' dt ds d\nu \frac{d\omega}{4\pi}$$

dove il fattore $\frac{d\omega}{4\pi}$ tiene conto del fatto che ρ_ν si riferisce a fotoni che si propagano in tutte le direzioni e che tra questi fotoni vanno considerati solo quelli che muovendosi lungo il verso positivo di $\underline{\xi}$ all'interno di $d\omega$, incidono su ds .

Il modulo dell'impulso infinitesimo dI_ν comunicato a ds nel tempuscolo dt da parte dei fotoni con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$, che si suppone vengano totalmente riflessi dall'elemento di superficie ds , sarà:

$$dI_\nu = 2p \cos \mathcal{G}' \rho_\nu c \cos \mathcal{G}' dt ds d\nu \frac{d\omega}{4\pi} = dF_\nu dt$$

dove dF_ν è il modulo della forza che agisce su ds a causa dei fotoni con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$. Scrivendo: $d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ e tenendo presente che $\cos \vartheta = -\cos \vartheta'$ si ottiene:

$$dI_\nu = 2p \cos \vartheta \rho_\nu c \cos \vartheta ds dt d\nu \sin \vartheta d\vartheta \frac{d\varphi}{4\pi}$$

Integrando su φ tra 0 e 2π e su ϑ tra $\frac{\pi}{2}$ e π (vedi Fig. F6):

$$\begin{aligned} \frac{1}{dt} \int_{\vartheta, \varphi} dI_\nu &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi/2}^{\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \cdot 2p \rho_\nu c ds \frac{d\nu}{4\pi} = \int_{\pi}^{\pi/2} \cos^2 \vartheta d(\cos \vartheta) p \rho_\nu c ds d\nu = \frac{1}{3} p \rho_\nu c ds d\nu = \\ &= \frac{1}{3} \frac{h}{\lambda} c \rho_\nu ds d\nu = d'F_\nu \end{aligned}$$

dove $d'F_\nu$ è un infinitesimo di ordine inferiore rispetto a dF_ν . Definiamo

$$dP_\nu = \frac{d'F_\nu}{ds} = \frac{h\nu}{3} \rho_\nu d\nu \quad \text{dove } dP_\nu \text{ è il modulo della pressione di radiazione dovuta ai}$$

fotoni con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$.

Se $n_\nu d\nu$ indica il numero di questi fotoni contenuti in tutta la cavità avremo:

$$n_\nu d\nu = \rho_\nu V d\nu$$

dove V è il volume della cavità e quindi:

$$dP_\nu = \frac{n_\nu h\nu}{3V} d\nu = \frac{n_\nu \varepsilon_\nu d\nu}{3V} = \frac{E_\nu d\nu}{3V} = \frac{u_\nu d\nu}{3}$$

dove E_ν è tutta l'energia contenuta nel volume V della cavità, dovuta ai fotoni con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ e u_ν è la corrispondente energia per unità di volume.

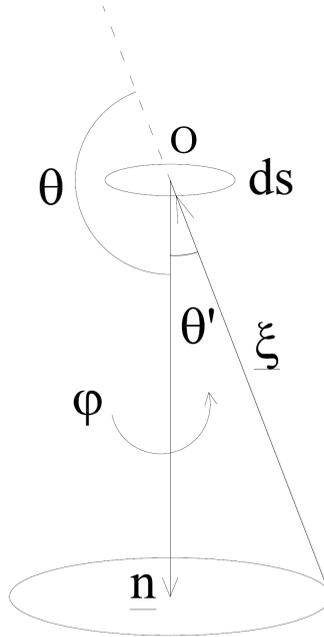


Fig. F6 - L'angolo \mathcal{G} tra la normale \underline{n} all'elemento ds e la direzione $\underline{\xi}$ di propagazione del fotone. Affinché il fotone colpisca ds il valore di \mathcal{G} deve essere compreso tra $\frac{\pi}{2}$ e π . Per ogni valore di \mathcal{G} l'angolo azimutale del fotone può assumere qualsiasi valore compreso tra 0 e 2π

Integrando su ν si ottiene:

$$P = \int_{\nu} dP_{\nu} = \frac{1}{3V} \int E_{\nu} d\nu = \frac{E}{3V} \text{ cioè: } E = 3PV \text{ e quindi:}$$

$$\frac{E}{V} = 3P = u \quad ; \quad E = uV \quad (\text{F23})$$

Poiché u , la densità totale di energia del campo di radiazione, è funzione solo della temperatura dei corpi che costituiscono la cavità isoterma, altrettanto vale per la pressione di radiazione.

Ricordando la (F20): $u_\nu = \frac{4\pi\varepsilon_{\nu,T}}{c}$ e la (F21): $\int_0^\infty u_\nu d\nu = u = \frac{4\pi}{c} \int \varepsilon_{\nu,T} d\nu = \frac{4}{c} Z$ si

ottiene:

$$dP_\nu = \frac{u_\nu d\nu}{3} = \frac{4\pi}{3c} \varepsilon_{\nu,T} d\nu \text{ e } P = \int_\nu dP_\nu = \frac{4\pi}{3c} \int \varepsilon_{\nu,T} d\nu = \frac{4Z}{3c}$$

LE TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE DELLA RADIAZIONE

Con riferimento ad una cavità isoterma di volume V alla temperatura T sappiamo che al suo interno esiste un campo di radiazione che esercita una pressione P sulle pareti. Se alla radiazione viene convenzionalmente assegnata la temperatura delle cavità, abbiamo un sistema fisico (la radiazione) di cui sono definite la temperatura, il volume che esso occupa, la pressione che esercita e la sua energia.

Queste proprietà sono tipiche di un fluido e possiamo quindi chiederci se la radiazione possa essere considerata alla stregua di un fluido sia pure con particolari caratteristiche e se la radiazione contenuta in una cavità isoterma possa subire delle trasformazioni, in particolare quelle reversibili, tipiche di un gas. Per studiare queste trasformazioni immaginiamo una cavità isoterma di Kirchhoff dotata di una parete mobile (cilindro in cui può scorrere un pistone) così da poter variare il volume della cavità.

Supponiamo inoltre che le pareti della cavità possano essere rese termicamente isolanti o buone conduttrici del calore. Immaginiamo anche che la radiazione contenuta nel cilindro sia in equilibrio meccanico con la pressione esterna che agisce sul pistone. Questo significa che la pressione esterna sarà uguale alla pressione che la radiazione contenuta nel cilindro esercita sulle pareti. Se, come nel caso di un gas, il volume subisce una variazione da V a $V + dV$, l'energia totale della radiazione contenuta nel cilindro subirà una variazione pari a $-PdV$ dovuta al lavoro di espansione (o di compressione).

È evidente che il termine $-PdV$ rappresenta il lavoro (cambiato di segno) compiuto dalla pressione della radiazione e che sommando algebricamente questo lavoro con l'eventuale calore scambiato dalla radiazione con una sorgente esterna possiamo scrivere il principio di conservazione dell'energia nella forma del I Principio della Termodinamica:

$$dE = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV \quad (F24)$$

dove dE è la variazione dell'energia totale dovuta ad una trasformazione infinitesima che d'ora in poi supporremo sempre reversibile. In queste condizioni possiamo anche scrivere l'equivalente del II Principio adottando anche per la radiazione la definizione di entropia in una trasformazione reversibile:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE - \delta W}{T} \quad (F25)$$

e nel caso, che è l'unico che d'ora in poi prenderemo in considerazione, che il lavoro sia solo lavoro di espansione o di compressione avremo:

$$dS = \frac{dE + PdV}{T}$$

È opportuno notare che il lavoro di espansione o di compressione relativo ad una variazione infinitesima del volume della cavità è dato dalla quantità $-PdV$ qualsiasi sia il tipo di trasformazione subita dalla radiazione, in quanto la differenza tra la pressione finale e la pressione iniziale è trascurabile rispetto al termine principale. In altre parole se alla variazione dV si accompagna una variazione dP diversa a seconda del tipo di trasformazione il lavoro conterrebbe un termine variabile $dPdV$ che però è trascurabile rispetto a PdV .

Utilizzando la (F23) possiamo scrivere:

$$dS = \frac{1}{T} \left[d(uV) + \frac{u}{3} dV \right] = \frac{1}{T} \left[udV + Vdu + \frac{u}{3} dV \right] \text{ e quindi}$$

$$dS = \frac{1}{T} \left[\frac{4}{3} udV + Vdu \right] \quad (F26)$$

Supponiamo ora di eseguire una trasformazione finita isoterma da V a $V + \Delta V$. In queste condizioni $u = cost$, $P = cost$ e quindi:

$$\Delta E = 0 \quad ; \quad \Delta S = \frac{4}{3} \frac{1}{T} u \Delta V$$

Altro caso interessante è quello di una trasformazione adiabatica. Per una trasformazione adiabatica infinitesima avremo:

$$\delta Q = 0 = \frac{4}{3} u dV + V du \quad \text{da cui:} \quad -\frac{4}{3} \frac{dV}{V} = \frac{du}{u} = \frac{dP}{P}.$$

Per una trasformazione finita sarà:

$$-4 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 3 \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \quad \text{e quindi} \quad \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^4 = \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^3$$

cioè $P_2^3 V_2^4 = P_1^3 V_1^4$ il che significa

$$PV^{\frac{4}{3}} = \text{cost} \quad (\text{F27})$$

Un'altra importante relazione valida per una trasformazione reversibile qualsiasi, si ottiene partendo dalla (F26):

$$dS = \frac{1}{T} \left[\frac{4}{3} u dV + V du \right] \quad \text{ovvero:} \quad dS = \frac{1}{T} \frac{4}{3} u dV + \frac{1}{T} V \frac{du}{dT} dT$$

Poiché possiamo scrivere: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$ sarà:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4}{3} \frac{u}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} V \frac{du}{dT} \quad \text{e pertanto:}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{u}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V}{T} \frac{du}{dT} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

da cui ricordando che $u = f(T)$ e quindi $\frac{\partial \left(\frac{du}{dT} \right)}{\partial V} = 0$ si ottiene:

$$-\frac{4}{3} \frac{u}{T^2} + \frac{4}{3} \frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{1}{T} \frac{du}{dT} \quad \text{da cui}$$

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \quad (\text{F28})$$

Pertanto

$$u = \text{cost} T^4 \quad (\text{F29})$$

Sostituendo la (F28) nella (F26), per una trasformazione adiabatica si ottiene:

$$-\frac{4}{3} \frac{dV}{V} = \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}$$

e quindi abbiamo una seconda relazione valida per questo tipo di trasformazioni:

$$TV^{\frac{1}{3}} = \text{cost} \quad (\text{F30})$$

Vogliamo infine notare che in un diagramma PV (Fig. F7) le trasformazioni isoterme sono rappresentate da segmenti paralleli all'asse V , mentre le trasformazioni adiabatiche hanno un andamento di tipo iperbolico (più ripido però di un'iperbole equilatera).

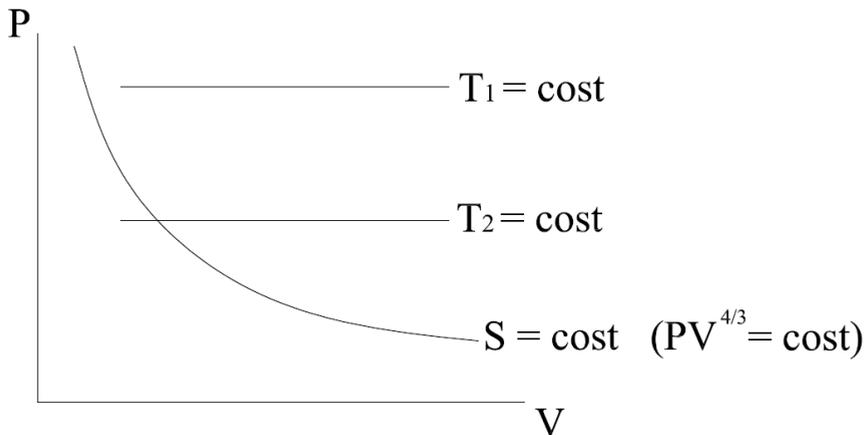


Fig. F7 - Le curve isoterme e adiabatiche nel piano PV

Tornando alla (F29) e ricordando la (F21):

$$u = \text{cost} T^4 \quad ; \quad u = 4 \frac{Z}{c} \quad \text{si ottiene:}$$

$$Z = \text{cost} \frac{c}{4} T^4 = \sigma T^4 \quad (\text{F31})$$

La (F31), piuttosto che la (F29), è la forma in cui viene comunemente scritta la legge di Stefan-Boltzmann cioè mediante la costante σ (costante di Stefan-Boltzmann). Per le trasformazioni adiabatiche valgono la (F27) e la (F30):

$$PV^{\frac{4}{3}} = k_1 \quad ; \quad TV^{\frac{1}{3}} = k_2$$

Dividendo membro a membro si ha $\frac{PV}{T} = \frac{k_1}{k_2}$ da cui ricordando la (F23) $E = k_3 T$.

Concludiamo quindi che lungo un'adiabatica reversibile l'energia totale è proporzionale alla temperatura.

L'EFFETTO DOPPLER SULLA RADIAZIONE

I risultati fin qui ottenuti con il metodo termodinamico sono ovviamente relativi alle grandezze macroscopiche che caratterizzano il campo di radiazioni. In particolare sono state dedotte delle condizioni che devono essere soddisfatte dai parametri termodinamici della radiazione, quali temperatura, pressione, densità di energia in funzione delle grandezze estensive quali volume e energia totale che caratterizzano la radiazione. Poco o nulla invece è stato possibile stabilire per la distribuzione spettrale della radiazione. Questa funzione sfugge all'analisi termodinamica in quanto discrimina tra modi diversi di vibrazione del campo elettromagnetico così come la legge di Maxwell distingue il comportamento dinamico di due molecole diverse. Ci riferiamo ovviamente alla funzione universale $\varepsilon_{\nu,T}$ che fissa la ripartizione tra le varie frequenze dell'energia presente nello spettro del corpo nero. La deduzione teorica di $\varepsilon_{\nu,T}$ è stata tentata senza successo prima che M. Planck formulasse l'ipotesi che i livelli di energia per un oscillatore sono proporzionali alla frequenza di oscillazione.

Benché non si fosse riusciti a dedurre teoricamente la dipendenza della distribuzione della radiazione di corpo nero dalla temperatura, alcune condizioni che la funzione universale di Kirchoff deve soddisfare furono tuttavia stabilite. In particolare Wien con un insieme di ragionamenti termodinamici piuttosto complessi, di cui indicheremo i punti essenziali, ha dedotto alcune proprietà di $\varepsilon_{\nu,T}$. Il primo punto riguarda la modifica della lunghezza d'onda causata dall'effetto Doppler durante la riflessione della radiazione da una superficie in movimento, quale ad esempio il pistone del cilindro ideale di cui ci siamo serviti per variare il volume della cavità isoterma.

Durante un'espansione consideriamo due posizioni AA' e BB' del treno di onde che investe la faccia del pistone, separate esattamente da una lunghezza d'onda e per semplicità supponiamo che il vettore d'onda della radiazione sia perpendicolare alla faccia del pistone e parallelo alla direzione lungo cui si muove il pistone. Supponiamo che pistone e radiazione si muovano entrambi da sinistra verso destra con velocità pari rispettivamente a v e c con $v \ll c$, e posizioniamo una coordinata x lungo la direzione del movimento in modo tale che al tempo $t = 0$ il primo fronte d'onda (AA') sia nella posizione $x = 0$ coincidente con la superficie PP' del pistone ed il secondo fronte d'onda (BB') sia nella posizione $x = -\lambda$ (Fig. F8a).

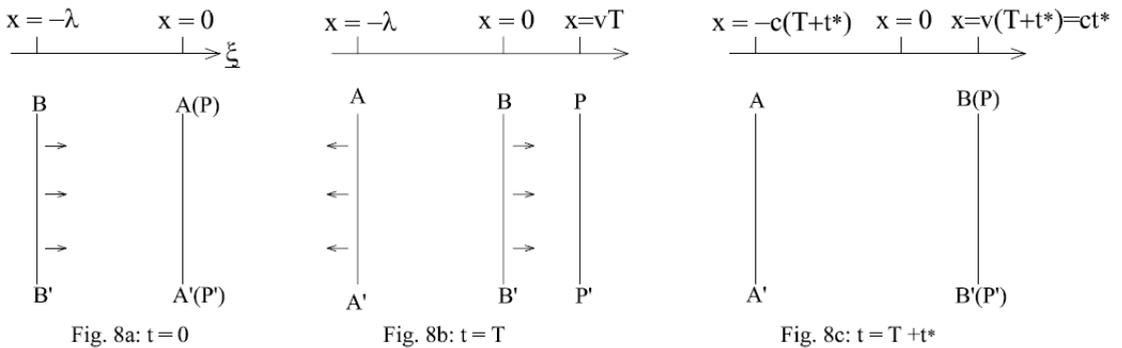


Fig. F8 - Le varie fasi della riflessione di un treno di onde della faccia di un pistone che si muove nella stessa direzione dell'onda incidente: Fig. F8a: $t = 0$, il fronte AA' si trova a contatto con la parete PP'; Fig. F8b: $t = T$; Fig. F8c: $t = T + t^*$

Al tempo $t = T$ il fronte BB' avrà raggiunto la posizione $x = 0$ dove si trovava PP' al tempo $t = 0$. Di conseguenza PP' si sarà spostato nella posizione $x = vT$. Contemporaneamente il fronte AA' dopo la riflessione su PP' si sarà spostato verso sinistra e si troverà nella posizione $x = -\lambda = -cT$ (Fig. F8b). Continuando nel suo movimento verso destra il fronte BB' raggiungerà la superficie PP' del pistone e verrà anche esso riflesso verso sinistra. Ammettiamo che il contatto tra BB' e PP' avvenga al tempo $(T + t^*)$ nella posizione $x^* = v(T + t^*) = ct^*$ (Fig. 8c).

La lunghezza d'onda λ' sarà pari alla distanza tra BB' e AA' al tempo $T + t^*$:

$$\lambda' = ct^* - [-c(T + t^*)] = ct^* + cT + ct^* = 2ct^* + cT = 2ct^* + \lambda$$

$$\text{Ma } t^* = \frac{vT}{c - v} \text{ per cui } \lambda' = \lambda \left(1 + \frac{2v}{c - v} \right) \approx \lambda \left(1 + \frac{2v}{c} \right).$$

Ritornando al caso più generale in cui il vettore d'onda della radiazione incidente sul pistone forma un angolo \mathcal{G} con la direzione di movimento del pistone sarà:

$$\lambda^{\odot} = \lambda \left(1 + 2 \frac{v \cos \mathcal{G}}{c} \right) \quad (\text{F32})$$

Un'analisi più accurata del processo di riflessione mostra che il fascio incidente con un inclinazione \mathcal{G} , dopo la riflessione si muove con una inclinazione \mathcal{G}' secondo la relazione:

$$\text{tg} \left(\frac{\mathcal{G}^{\odot}}{2} \right) = \left[\frac{(c + v)}{(c - v)} \right] \text{tg} \left(\frac{\mathcal{G}}{2} \right)$$

Poiché $v \ll c$ la differenza tra \mathcal{G} e \mathcal{G}' è trascurabile e allo stesso livello di approssimazione della (F32) possiamo porre $\mathcal{G} = \mathcal{G}'$.

Supponiamo ora che l'espansione della radiazione avvenga adiabaticamente e proponiamoci di studiare l'effetto di questa trasformazione sulla distribuzione spettrale e spaziale della radiazione. Sia quindi un cilindro con densità di energia u_1 a temperatura T_1 e supponiamo di effettuare un'espansione adiabatica.

Vogliamo far vedere che l'espansione non altera la distribuzione di corpo nero della radiazione presente nel cilindro. Cominciamo a considerare il cambio di angolo da \mathcal{G} e \mathcal{G}' dovuto ad ogni riflessione sul pistone. Questo fenomeno tenderà ad alterare l'isotropia del campo di radiazione e per ovviare a questo inconveniente occorre trattare la superficie del cilindro e del pistone in modo tale da avere una riflessione diffusa della radiazione al posto di una riflessione speculare. In questo modo se la radiazione viene riflessa un numero elevato di volte durante l'espansione, i raggi incideranno più volte sulla superficie e verranno diffusi isotropicamente in tutte le direzioni. Consideriamo come cambia la densità di energia u . Dalla (F26) sappiamo che in generale:

$$dS = \frac{1}{T} \left[\frac{4}{3} u dV + V du \right]$$

In condizioni adiabatiche e dopo separazione delle variabili:

$$4 \frac{dV}{V} = -3 \frac{du}{u} \text{ cioè dopo integrazione } u = \text{cost } V^{-\frac{4}{3}}$$

Se il cilindro ha sezione A ed altezza variabile l avremo: $V = Al$ e quindi

$$u = \text{cost } l^{-\frac{4}{3}} \tag{F33}$$

La (F33) mostra che un'espansione del cilindro diminuisce la densità di energia cosicché è lecito chiedersi se dopo l'espansione la radiazione nel cilindro sia ancora la radiazione di corpo nero.

Consideriamo allora l'espansione adiabatica della radiazione di corpo nero contenuta in un cilindro con condizioni di partenza rappresentate da densità u_1 e da temperatura T_1 .

Arrestiamo l'espansione alla densità u_2 che in una cavità isoterma contenente radiazione di corpo nero corrisponderebbe alla temperatura T_2 .

Supponiamo invece che nel cilindro la distribuzione spettrale della radiazione sia diversa da quella di un corpo nero e che pertanto esistano almeno due lunghezze d'onda λ^+ e λ^- tali che:

1) la densità di volume della radiazione nel cilindro con lunghezza d'onda λ^+ sia maggiore di quella presente in una cavità isoterma (cavità 1) alla temperatura T_2 con la distribuzione spettrale caratteristica del corpo nero;

2) la densità di volume nel cilindro alla lunghezza d'onda λ^- sia minore di quella presente in una cavità isoterma (cavità 2) alla temperatura T_2 e con la distribuzione spettrale di corpo nero. Sarà allora possibile, mettendo in comunicazione il cilindro con la cavità 1, far passare della radiazione con $\lambda = \lambda^+$ dal cilindro alla cavità 1, mediante un opportuno sistema di filtri e riportare la densità di energia nel cilindro, alla lunghezza d'onda λ^+ , al valore di corpo nero corrispondente alla temperatura T_2 .

Analogamente sarà possibile far passare della radiazione con $\lambda = \lambda^-$ dalla cavità 2 al cilindro in modo da riportare la densità di energia nel cilindro, alla lunghezza d'onda λ^- , al valore corrispondente alla temperatura T_2 della radiazione di corpo nero. Il trasferimento alle due lunghezze d'onda sia fatto avvenire in modo tale che alla fine di queste operazioni la densità di energia nel cilindro sia ancora uguale a u_2 .

Se la radiazione nel cilindro viene compressa adiabaticamente è possibile riportare la densità al valore u_1 e, mettendo in contatto il cilindro con una terza cavità termostata (cavità 3), caratterizzata dalla distribuzione spettrale del corpo nero con parametri u_1 e T_1 è possibile riportare la radiazione nel cilindro nelle condizioni da cui siamo partiti cioè densità u_1 e temperatura T_1 . Pertanto alla fine del ciclo tutto sarà tornato come prima, con l'eccezione di un trasferimento netto di energia raggiante di origine termica dalla cavità 2 alla cavità 1 cioè tra due cavità alla stessa temperatura T_2 , in palese violazione del II Principio della Termodinamica. Possiamo quindi concludere che durante una trasformazione adiabatica reversibile la radiazione contenuta in una cavità isoterma di Kirchhoff mantiene le caratteristiche della radiazione di corpo nero anche in presenza di variazioni di densità di energia e di temperatura.

Per determinare il legame che esiste tra lunghezza d'onda e altezza del cilindro consideriamo le successive riflessioni della radiazione inclinata di un angolo ϑ rispetto all'asse del cilindro durante il moto di espansione del pistone.

Ad ogni riflessione del pistone sarà $\Delta\lambda = 2\lambda \frac{v}{c} \cos \vartheta$. Nell'unità di tempo se l è la distanza tra la parete fissa e la parete mobile, il fascio di radiazione colpisce la faccia del pistone $\frac{c \cos \vartheta}{2l}$ volte al secondo in quanto $\frac{2l}{\cos \vartheta}$ è la distanza che deve essere percorsa

a velocità c tra due riflessioni sul pistone. Quindi ricordando che $v = \frac{dl}{dt}$ la variazione di

lunghezza d'onda nell'unità di tempo sarà:

$$\Delta\lambda(1\text{sec}) = \frac{d\lambda}{dt} = 2 \frac{v}{c} \lambda \cos \vartheta \cdot \frac{c \cos \vartheta}{2l} = \frac{v \lambda \cos^2 \vartheta}{l} = \frac{dl}{dt} \frac{\lambda \cos^2 \vartheta}{l}$$

Ovviamente del fattore $\cos^2 \vartheta$ dovremo considerare il valore medio e a questo proposito notiamo che a causa del carattere diffuso della riflessione sul pistone il valore medio andrà preso su tutte le direzioni nello spazio. Questo significa che il valor medio di $\cos^2 \vartheta$ deve essere calcolato sull'angolo solido così che risulta

$$\langle \cos^2 \vartheta \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{3}.$$

In definitiva:

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{dl}{dt} \frac{\lambda}{3l} \quad \text{cioè} \quad \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{1}{3} \frac{dl}{l} \quad \text{da cui}$$

$$\lambda = \text{cost} l^{\frac{1}{3}} \tag{F34}$$

Confrontando (F33) e (F34) si ottiene

$$u\lambda^4 = \text{cost} \tag{F35}$$

che combinato con la legge di Stefan-Boltzmann (F29) fornisce:

$$\lambda = cost'' \frac{1}{T} \quad (F36)$$

Pertanto questa analisi ci mostra che la lunghezza d'onda di ciascuna componente spettrale della radiazione di corpo nero cambia durante una trasformazione adiabatica in modo tale che il prodotto λT rimanga costante.

È possibile scrivere la sequenza che va dalla (F34) alla (F36) in funzione della frequenza.

La (F34) fornisce : $\lambda = \frac{c}{\nu} = cost l^{\frac{1}{3}}$ cioè

$$\nu = cost' l^{-\frac{1}{3}}$$

La (F35): $u\lambda^4 = u \frac{c^4}{\nu^4} = cost$ cioè

$$u\nu^{-4} = cost'$$

La (F36): $\lambda = \frac{c}{\nu} = cost \frac{1}{T}$ cioè:

$$\nu = cost' T$$

LA LEGGE DI WIEN

Sia $u_{\lambda_1} d\lambda_1$ la densità di energia per unità di volume, presente in una cavità isoterma a temperatura T_1 , contenuta nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra λ_1 e $\lambda_1 + d\lambda_1$ e supponiamo che la radiazione venga espansa adiabaticamente fino alla temperatura T_2 .

Dopo l'espansione la lunghezza d'onda della radiazione inizialmente compresa tra λ_1 e $\lambda_1 + d\lambda_1$, sarà spostata nell'intervallo compreso tra λ_2 e $\lambda_2 + d\lambda_2$. In conseguenza della (F36) sussistono le relazioni:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{\lambda_2 + d\lambda_2}{\lambda_1 + d\lambda_1} \text{ e quindi}$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\lambda_1} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{F37})$$

In termini di frequenza la (F37) si scrive:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad ; \quad \frac{\nu_1 + d\nu_1}{\nu_2 + d\nu_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad ; \quad \frac{d\nu_1}{d\nu_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Notiamo anche che l'energia compresa nell'intervallo $d\lambda_1$ diminuirà durante la trasformazione adiabatica nello stesso rapporto in cui è diminuita l'energia totale cioè secondo il rapporto fissato dalla (F29). Infatti anche se questa formula è stata ricavata per u cioè per l'integrale di u_ν , poiché è stata ottenuta in maniera del tutto generale, la (F29) si applica anche al caso di una cavità contenente radiazione quasi monocromatica cioè contenuta nell'intervallo $d\lambda_1$. Quindi, se u_{λ_1} e u_{λ_2} sono le densità di energia nei rispettivi intervalli $d\lambda_1$ e $d\lambda_2$, varranno le relazioni:

$$\frac{\text{densità di energia tra } \lambda_2 \text{ e } \lambda_2 + d\lambda_2}{\text{densità di energia tra } \lambda_1 \text{ e } \lambda_1 + d\lambda_1} = \frac{u_{\lambda_2} d\lambda_2}{u_{\lambda_1} d\lambda_1} = \frac{T_2^4}{T_1^4}. \text{ Ma poiché } \frac{d\lambda_2}{d\lambda_1} = \frac{T_1}{T_2} \text{ si ottiene}$$

$$\frac{u_{\lambda_2}}{u_{\lambda_1}} = \frac{T_2^5}{T_1^5} \quad (\text{F38})$$

In termini di frequenza ν :

$$\frac{\text{densità di energia tra } \nu_2 \text{ e } \nu_2 + d\nu_2}{\text{densità di energia tra } \nu_1 \text{ e } \nu_1 + d\nu_1} = \frac{u_{\nu_2} d\nu_2}{u_{\nu_1} d\nu_1} = \frac{T_2^4}{T_1^4}$$

In questo caso poiché $\frac{d\nu_2}{d\nu_1} = \frac{T_2}{T_1}$ avremo:

$$\frac{u_{\nu_2}}{u_{\nu_1}} = \frac{T_2^3}{T_1^3} \quad (\text{F39})$$

Se entrambi i membri della (F20) sono moltiplicati per $d\nu$ otteniamo:

$$u_\nu d\nu = \frac{4\pi}{c} \varepsilon_{\nu,T} d\nu \quad (\text{F40})$$

e in termini di lunghezza d'onda:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{4\pi}{c} \varepsilon_{\lambda,T} d\lambda \quad (\text{F41})$$

dove $\varepsilon_{\lambda,T}$ è il potere emissivo di corpo nero scritto in funzione di λ . Combinando la (F38) con la (F41) si ottiene:

$$\frac{\varepsilon_{\lambda_2,T}}{\varepsilon_{\lambda_1,T}} = \frac{T_2^5}{T_1^5} \quad (\text{F42})$$

Analogamente combinando (F39) con (F40) si ottiene:

$$\frac{\varepsilon_{\nu_2,T}}{\varepsilon_{\nu_1,T}} = \frac{T_2^3}{T_1^3} \quad (\text{F43})$$

Le lunghezze d'onda tali che $\lambda_2 T_2 = \lambda_1 T_1 = \text{cost}$ sono chiamate lunghezze d'onda corrispondenti relative a quelle temperature.

È importante notare che tutte le equazioni che vanno dalla (F38) alla (F43) sono relative a lunghezze d'onda corrispondenti per le quali vale la (F36) cioè sono tali che al variare della temperatura della radiazione a causa di una trasformazione adiabatica il prodotto λT rimane costante. Possiamo ora mostrare il significato della (F42) e della (F43) cui si applicano considerazioni analoghe. A questo scopo consideriamo una cavità isoterma a temperatura T_1 contenente della radiazione quasi-monocromatica intorno al valore λ_1 e supponiamo di misurare il valore del potere radiante $\varepsilon_{\lambda_1,T_1}$.

Effettuiamo a questo punto una serie di trasformazioni adiabatiche cui corrisponderanno, per la radiazione contenuta nella cavità, coppie di valori $\lambda_2, T_2; \lambda_3, T_3; \dots, \lambda_m, T_m$.

Dopo ogni trasformazione adiabatica misuriamo i valori di $\varepsilon_{\lambda_2, T_2}, \varepsilon_{\lambda_3, T_3}, \dots, \varepsilon_{\lambda_m, T_m}$ e

calcoliamo i rapporti $\frac{\varepsilon_{\lambda_k, T_k}}{T_k^5}$ ($k=1, 2, \dots, n$). Tutti questi rapporti verificheranno la (F43) e

quindi avranno lo stesso valore numerico. Allo stesso modo calcoliamo il valore dei prodotti $\lambda_1 T_1; \lambda_2 T_2; \dots; \lambda_m T_m$. Poiché si tratta della stessa radiazione inizialmente con

lunghezza d'onda λ_1 e temperatura T_1 i prodotti di cui sopra avranno tutti lo stesso

valore cosicché avremo un solo valore sia del rapporto $\frac{\varepsilon_{\lambda, T}}{T^5}$ che del prodotto λT .

Supponiamo ora di variare le dimensioni della cavità assorbendo del calore dall'esterno in

modo tale che la lunghezza d'onda assuma il valore λ'_1 e la temperatura assuma un

qualsiasi valore T'_1 . Ripetendo la misura di $\varepsilon_{\lambda, T}$ a varie lunghezze d'onda corrispondenti:

$\lambda'_1, \lambda'_2, \dots, \lambda'_n$ avremo un nuovo valore comune di tutti i rapporti $\frac{\varepsilon_{\lambda, T}}{T^5}$ pari a $\frac{\varepsilon_{\lambda'_1, T'_1}}{T'^5_1}$ e

contemporaneamente un nuovo valore di tutti i prodotti λT , pari a $\lambda'_1 T'_1$. Appare quindi

chiaro che la quantità $\frac{\varepsilon_{\lambda, T}}{T^5}$ è funzione monodroma (ad un solo valore) del rapporto λT

in quanto ad ogni valore del prodotto λT corrisponde un solo valore del rapporto $\frac{\varepsilon_{\lambda, T}}{T^5}$.

Tutto quanto appena detto può essere espresso formalmente scrivendo:

$$\frac{\varepsilon_{\lambda, T}}{T^5} = f(\lambda T) \quad (F44)$$

ovvero:

$$\varepsilon_{\lambda, T} = T^5 f(\lambda T) = \frac{T^5}{\lambda^5 T^5} g(\lambda T) = \frac{1}{\lambda^5} g(\lambda T) \quad (F45)$$

La (F44) e la (F45) esprimono la legge dello spostamento o legge di Wien.

Le relazioni (F44) e (F45) possono essere verificate sperimentalmente graficando, ad esempio, $\varepsilon_{\lambda,T}T^{-5}$ in funzione di λT . La curva così ottenuta risulta essere la stessa a tutte le temperature ed a tutte le lunghezze d'onda corrispondenti (Fig. F9).

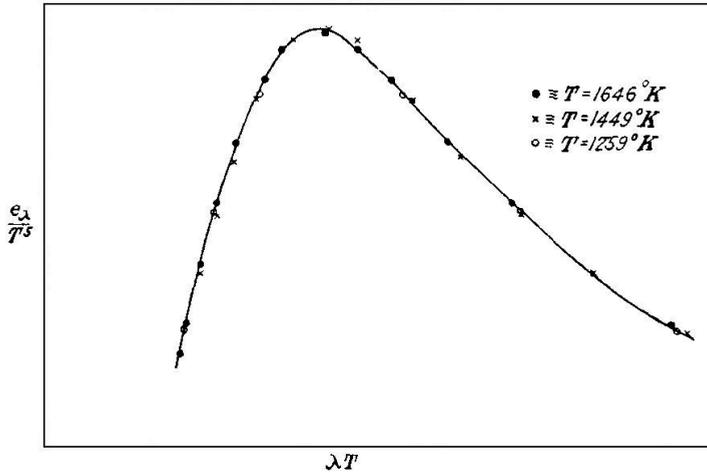


Fig. F9 - Verifica sperimentale della legge di Wien

Se introduciamo una variabile $z = \lambda T$ avremo: $\frac{\varepsilon_{\lambda,T}}{T^5} = g(z)$ cosicché il massimo di $g(z)$ si avrà per il valore z^* tale che $\left(\frac{dg}{dz}\right)_{z=z^*} = 0$. Indicando con λ_m (funzione della temperatura) il valore della lunghezza d'onda per cui $g(z)$ presenta un massimo, sarà $\lambda_m T = z^*$, con z^* indipendente dalla temperatura, cosicché avremo

$$\lambda_m = \frac{z^*}{T} \quad (\text{F46})$$

La (F46) esprime in altra forma la legge dello spostamento e stabilisce che la lunghezza d'onda λ_m è inversamente proporzionale a T. Inoltre, poiché $\lambda_m T = z^*$ con z^* indipendente dalla temperatura, tutti i punti λ_m di massimo sono punti corrispondenti.

LA LEGGE DI RAYLEIGH-JEANS E L'IPOTESI DI PLANCK

Consideriamo una cavità isoterma di forma parallelepipedica con lati di lunghezza X , Y , Z e sia presente al suo interno un campo di radiazione stazionario in equilibrio termico con la cavità. Vogliamo calcolare il numero di modi stazionari di vibrazione presenti all'interno della cavità analogamente a quanto già fatto per i modi normali di vibrazione di un solido cristallino. Cominciamo col supporre che la cavità sia dotata di pareti con conducibilità elettrica infinita e quindi tali che la radiazione contenuta nella cavità sia riflessa totalmente. Questa richiesta equivale ad imporre come condizione al contorno sulle pareti che la componente del campo elettrico parallelo alla parete sia uguale a zero così da evitare correnti elettriche infinite. Con questa geometria e con queste condizioni al contorno è possibile far vedere che le equazioni di Maxwell nella cavità ammettono una soluzione formalmente identica a quella che abbiamo scritto per lo spostamento dei punti materiali che costituiscono il solido cristallino. Di conseguenza il numero di modi di vibrazione stazionari del campo elettrico sarà dato da una formula identica alla (D68) con la differenza che non esiste un valore di ν_{\max} al di sopra del quale il numero di frequenze cade a zero. Nel caso della radiazione elettromagnetica occorre, inoltre, moltiplicare dN_ν per un fattore 2 che tiene conto dei due stati di polarizzazione possibili per ciascuna frequenza. Se infine il numero dN_ν viene moltiplicato per l'energia media di ciascun modo di vibrazione con frequenza ν si ottiene l'energia contenuta nel volume V dovuta alle oscillazioni elettriche con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$. Ammettendo che ciascun modo di vibrazione si comporti come un oscillatore lineare, l'energia media $\langle \varepsilon \rangle$ secondo la teoria classica sarà pari per ogni modo di vibrazione a $k_B T$ dove k_B è la costante di Boltzmann. Dividendo per $d\nu$ e per V si ottiene la densità di energia indicata nella (F20) con u_ν

$$u_\nu = 2 \frac{dN \langle \varepsilon \rangle}{V d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (\text{F47})$$

avendo inserito al posto di u la velocità c della luce nel vuoto. La (F47) è la sola formula che si possa ricavare dalla teoria classica ed è nota come legge di Rayleigh-Jeans.

È importante notare che nel caso delle vibrazioni del campo elettromagnetico all'interno di una cavità isoterma di Kirchhoff nessuna delle approssimazioni che sono state fatte per le vibrazioni reticolari risulta necessaria.

Infatti la velocità di propagazione delle onde è uguale alla velocità della luce nel vuoto qualsiasi sia la frequenza e la direzione della vibrazione; inoltre i punti rappresentativi delle frequenze, poiché la cavità isoterma di Kirchhoff è rappresentata da un mezzo continuo, riempiono uniformemente lo spazio reciproco e non ci sono i problemi geometrici cui abbiamo accennato nel capitolo D. In definitiva, quindi, nel caso delle vibrazioni elettromagnetiche la relazione (F47) è più accurata che la (D68) nel caso delle vibrazioni reticolari e la teoria costruita mediante questa relazione dovrebbe riprodurre i risultati sperimentali in maniera estremamente precisa. Questa affermazione invece non risulta corretta in quanto la (F47) porta ad un risultato assurdo e cioè che la densità di energia cresce indefinitamente con la frequenza dando origine alla cosiddetta “catastrofe dell'ultravioletto”. (Questa circostanza non si verifica nel caso delle vibrazioni reticolari in quanto in quel caso esiste una frequenza ν_{\max} cioè un limite superiore alle frequenze ammissibili). Questa difficoltà fu risolta da Planck il quale sulla base di un complesso ragionamento la cui esposizione esula dallo scopo di questi appunti, avanzò l'ipotesi del tutto innovativa che l'energia di un oscillatore di frequenza ν potesse assumere solo

valori discreti $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ con $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$ dove h è una costante chiamata

costante di Planck. Per calcolare l'energia media di un oscillatore che segua questa regola si calcola dapprima la probabilità P_n che un oscillatore abbia energia ε_n . A questo scopo

Planck fece l'ulteriore ipotesi che la probabilità P_n seguisse la distribuzione di

Boltzmann e che quindi la probabilità P_n verificasse l'equazione $P_n = A \exp\left(-\frac{nh\nu}{k_B T}\right)$

dove A è una costante che si determina imponendo che $\sum_n P_n = 1$.

Se si ignora la quantità $\frac{1}{2}h\nu$ che aggiunge alla densità di energia, definita dalla (F21)

una quantità indipendente dalla temperatura e quindi non osservabile in quanto tutte le energie di un qualsiasi sistema fisico sono note a meno di una costante additiva

indeterminata, ponendo $x = -\frac{h\nu}{k_B T}$, si ottiene: $A = \left(\sum_n e^{nx}\right)^{-1}$ cosicché

$$P_n = e^{nx} \left(\sum_n e^{nx}\right)^{-1}. \text{ Pertanto}$$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \sum_n P_n \varepsilon_n = \sum_n \left\{ n h \nu e^{nx} \left(\sum_n e^{nx}\right)^{-1} \right\} = h \nu \frac{\sum_n n e^{nx}}{\sum_n e^{nx}} = h \nu \frac{d}{dx} \ln \left(\sum_n e^{nx}\right) = h \nu \frac{d}{dx} \ln(1 - e^x)^{-1} = \\ &= h \nu (1 - e^x) (1 - e^x)^{-2} e^x = h \nu \frac{e^x}{1 - e^x} = \frac{h \nu}{e^{-x} - 1} = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1}. \end{aligned}$$

Quindi la formula di Planck per l'energia media di un oscillatore è:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1} \quad (\text{F51})$$

e per la densità di energia:

$$u_\nu = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1} \quad (\text{F52})$$

La (F52) riproduce correttamente i risultati sperimentali mostrati in Fig. F9. Si noti infine che se si tenta di restaurare la continuità della distribuzione dell'energia, facendo tendere $h \rightarrow 0$ così da far tendere a zero il valore dei quanti di energia, la formula di Planck degenera in quella di Rayleigh-Jeans mostrando che un valore di $h \neq 0$ è assolutamente necessario per riprodurre le curve sperimentali di $\varepsilon_{\lambda, T}$.

BIBLIOGRAFIA

A) FISICA GENERALE

F.K. RICHTMYER, E.H. KENNARD, T. LAURITSEN, *Introduction to Modern Physics*, Mc Graw-Hill, New York, 1955

Encyclopaedic Dictionary of Physics, J. THEWLIS Editor, Volumi 1-9 e Volumi supplementari, Pergamon Press, Oxford, 1961

B) FISICA DELLA MATERIA

J.C. SLATER, *Introduction to Chemical Physics*, Mc Graw-Hill, New York, 1939

D.L. GOODSTEIN, *States of Matter*, Dover, New York, 1985

J.F. NYE, *Physical properties of Crystals*, Oxford University Press, London, 1957

C) TERMODINAMICA

H. CALLEN, *Thermodynamics*, John Wiley & Son, New York, 1960

E.A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam, 1948

C.H.P. LUPIS, *Chemical Thermodynamics of Materials*, North Holland, New York, 1983

G. POLVANI, *Termodinamica del calore radiante*, Marzorati, Milano, 1950

Edito dall'ENEA
Unità Comunicazione e Rapporti con il Pubblico
Lungotevere Thaon di Revel, 76 – 00196 Roma
www.enea.it

Edizione del volume a cura di Giuliano Ghisu

Stampa: Laboratorio Tecnografico del Centro Ricerche Frascati
Finito di stampare nel mese di novembre 2008