

L'energia interna

L'individuare una energia interna è il limite estremo di intrusione entro un sistema a cui si può giungere con una trattazione puramente macroscopica della termodinamica classica. L'energia interna è il serbatoio, postulato ma non direttamente verificabile, che serve a bilanciare le entrate e le uscite di lavoro e calore: il primo principio della termodinamica afferma che l'energia che manca (o è di troppo) al termine di una trasformazione, è immagazzinata nel (o prelevata dal) sistema, del cui contenuto possiamo però controllare dall'esterno solo le variazioni, misurando appunto L e Q scambiati. Una variazione di energia interna significa però anche una modifica dello stato del sistema, e questa si può constatare dall'esterno in maniera indipendente dalle misure di L e di Q, osservando le variabili di stato, temperatura, pressione, densità etc.

Sperimentalmente si trova che le variazioni ΔT , Δp , $\Delta \rho$, sono in genere correlate con ΔU in modi abbastanza complicati e variabili, salvo che per il gas perfetto, per il quale le variazioni di temperatura sono direttamente proporzionali a quelle dell'energia interna.

Per esempio, nel caso del ghiaccio si può aumentare la sua energia interna fornendo del calore. Fin tanto che si resta sotto 0°C ciò è accompagnato da un aumento di temperatura, ma a 0°C questo aumento si arresta, e si ha invece un aumento di densità ed un cambiamento di struttura a temperatura costante: il ghiaccio fonde. Fornendo calore all'acqua, di nuovo cresce la temperatura (e la densità diminuisce lievemente), ma ancora una volta la temperatura si arresta mentre la densità diminuisce drammaticamente, per un fattore circa 800, durante l'ebollizione. Ma anche quando energia interna e temperatura aumentano insieme, il rapporto delle due variazioni non è costante, come indicato dalle variazioni del calore specifico.

A questo punto si vorrebbe arrivare ad una comprensione più profonda di cosa avviene all'interno del sistema, a dare una spiegazione delle anomalie e discontinuità; ma a questa richiesta non è possibile rispondere finché si resta rigorosamente sul piano macroscopico, cioè ci si limita ad osservazioni e misure, perché queste possono sempre solo saggiare il sistema dall'esterno. Per procedere diventa inevitabile sviluppare una teoria microscopica, le cui previsioni si tratta poi di verificare, teoria che inevitabilmente diviene anche un modello, nella rappresentazione che ce ne facciamo.

La materia è fatta di nucleoni (protoni e neutroni) strettissimamente legati a formare i nuclei atomici, a cui a loro volta sono legati, ma molto meno fortemente, gli elettroni, a formare gli atomi. Gli atomi sono di solito raggruppati in molecole, che sono ancora delle strutture abbastanza rigide e stabili, specie quelle più piccole fatte di pochi atomi. Le molecole infine si collegano in strutture ancora più vaste, che sono solide se le forze fra molecole sono sufficienti a mantenere rigida la architettura, altrimenti formano i liquidi, le membrane, i gels, etc. Se le forze sono ancora più deboli, del tutto insufficienti a mantenere unite fra loro le molecole, si hanno i gas. Salvo che fra i nucleoni, tutte le altre forze di legame sono di origine elettrica. Esse sono conservative, descrivibili con una energia potenziale: invece di forze attrattive o di legame, si può e si preferisce parlare di potenziali attrattivi, la cui profondità è una misura della intensità del legame; fornire energia al sistema significa aumentare la energia cinetica relativa fra le particelle legate (p.es. facendo vibrare di più gli atomi di una molecola), cioè sollevarle di livello entro la buca di potenziale, indebolire la forza di legame.

Per proseguire è necessario a questo punto richiamare il più importante risultato della teoria quantistica: che la energia di un sistema non si può variare in modo continuo ma solo per quantità discrete, dette quanti. Un quanto di energia è molto piccolo su scala umana, per cui questa limitazione non ha alcuna conseguenza per oggetti macroscopici; ma a livello di atomi e molecole gli effetti sono molto vistosi, perché un sistema microscopico può

solo assumere alcuni ben determinati valori (detti livelli) di energia, fra loro anche molto distanti. Il valore del quanto dipende dalla intensità della interazione: se il legame è molto forte (la buca di potenziale è molto profonda) i livelli sono distanti l'uno dall'altro, se le forze di interazione sono deboli i quanti sono più piccoli ed i livelli più vicini, per cui basta meno energia per passare da un livello all'altro. Ogni tipo di legame è così caratterizzato da una sua energia di eccitazione, il quanto di energia necessario per passare dal livello fondamentale al primo livello eccitato. Se l'energia interna disponibile nel sistema termodinamico (che va naturalmente distribuita fra tutte le particelle) non è molta, solo i legami più deboli possono essere perturbati, eccitati, mentre a tutti gli altri è impossibile cedere energia, per cui le rispettive strutture restano immutabili tanto che esse sembrano essere un unico oggetto indivisibile, che non si sospetta in alcun modo che abbiano una struttura interna.

P.es. la materia in condizioni normali appare stabile, per cui la si riteneva formata da "atomi" permanenti, ognuno caratteristico di una sostanza.

P.es. le forze nucleari sono talmente intense che fino a questo secolo non si era mai riusciti ad eccitare i nuclei; solo con collisioni negli acceleratori nucleari o alle alte temperature realizzabili entro una bomba termonucleare si riesce a far reagire i nuclei, cioè a trasformarli.

Ma allora non è neanche possibile liberare energia ottenibile per esempio dalla fissione (rottura) dei nuclei di Uranio 235, la cosiddetta energia nucleare. La conclusione è che: se non c'è abbastanza energia disponibile da attivare, da eccitare un dato legame, il suo contenuto di energia è congelato, come se non ci fosse. Per questo **non ha alcun interesse chiedersi quanta sia l'energia totale di un sistema, dato che quello che possiamo osservare e studiare sono solo le variazioni di energia.**

I vari tipi di interazioni operanti nella materia possono essere ordinati per valori crescenti di energia di eccitazione, la quale va poi confrontata con l'energia media per particella, quale si ottiene dalla teoria cinetica: $\frac{1}{2} \mu \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$

Solo se l'energia media kT è superiore alla energia di attivazione, la corrispondente interazione è attivata e può partecipare alla equipartizione dell'energia, perché può assorbire ed emettere energia. In ordine crescente per energia di eccitazione si individuano:

Energia cinetica di molecola rigida

EC di traslazione
EC di rotazione

Energia di legame fra atomi di una molecola (*energia chimica*)

EC di vibrazione
EP di vibrazione

Energia di legame degli elettroni al nucleo (*energie ottiche*)

EP del livello esterno (ottico)
EP dei livelli interni (Raggi x)

Energia di legame dei nuclei (*energia nucleare*)

Energia di annichilazione ($E=mc^2$)

Di tutte queste energie, solo la parte cinetica traslazionale si rivela come temperatura; per questo la temperatura è un indicatore solo parziale del livello dell'energia interna.

Quando viene immessa energia in un sistema termodinamico (tramite L o Q) essa si ridistribuisce fra le varie forme che in quello stato sono attivabili, ed all'interno di ognuna di queste fra i vari gradi di libertà, secondo il principio di equipartizione; ma di tutte queste, solo il contenuto dei tre gradi di libertà traslazionali è macroscopicamente osservabile da fuori, con la temperatura.

Al crescere della temperatura aumenta il numero delle forme attivabili per cui a parità di energia immessa ne resta disponibile di meno per il singolo grado di libertà: questa è la spiegazione del crescere dei calori specifici con la temperatura. (F. Duprè)