

FISICA

II anno liceo scientifico

Christian Ferrari
Liceo di Locarno

2009–2010

Indice

1	Termodinamica	1
1.1	Introduzione	1
1.2	Alcune evidenze sperimentali	2
1.3	Tre considerazioni empiriche	3
1.4	Il modello del gas ideale	5
1.5	Sistema, osservabile, stato	6
1.6	Primo principio della termodinamica	9
1.7	Lavoro ed alcune trasformazioni termodinamiche	12
1.7.1	Espressione del lavoro infinitesimale	12
1.7.2	Alcune trasformazioni particolari	13
1.8	Coefficienti termodinamici	16
1.8.1	Coefficiente di compressibilità isoterma	16
1.8.2	Coefficiente di dilatazione termica isobaro	16
1.8.3	Calore specifico	17
1.9	Equilibri termodinamici	18
1.9.1	Equilibrio termico	19
1.9.2	Equilibrio termico e meccanico	20
1.9.3	Equilibrio termico e chimico	21
1.10	Secondo principio della termodinamica	22
1.11	Tipi di processi (o trasformazioni)	26
1.12	Cicli termodinamici e macchine termiche	27
1.12.1	Macchine termiche e rendimento	27
1.12.2	Alcuni cicli	29
1.13	Un modello del gas reale	31
1.14	Transizioni di fase	34
1.14.1	Generalità	34
1.14.2	Equilibrio tra fasi: la regola delle fasi	35
1.14.3	Calore latente di trasformazione	36
1.14.4	Transizioni di fase s, ℓ, g e modello di van der Waals	37
1.15	Aspetti storici	41
2	Verso la fisica statistica	45
2.1	Introduzione	45
2.2	Dal micro al macro: il procedimento di media [2]	45
2.3	Interpretazione microscopica di p, T ed U	48

2.3.1	Teoria cinetica	48
2.3.2	Equipartizione dell'energia	50
2.4	L'entropia di Boltzmann	51
2.4.1	La termodinamica introduce la freccia del tempo [9]	51
2.4.2	Da impossibile ad improbabile: l'introduzione delle probabilità	52
Bibliografia		59

Capitolo 1

Termodinamica

1.1 Introduzione

La *termodinamica* è lo studio di sistemi macroscopici composti da un *grande numero* di sottosistemi (chiamati anche microsistemi) *identici*. Ne sono esempi i gas, i liquidi, i solidi, le galassie, l'Universo; tutti questi sistemi macroscopici sono tipicamente costituiti da $10^{12} - 10^{25}$ sottosistemi.

Poniamo ad esempio di voler studiare un gas contenuto in un recipiente: il sistema cui ci interessiamo è il gas, ovvero un sistema macroscopico, il quale è però composto da un grande numero di particelle *identiche* (nell'ordine di 10^{23} particelle), che costituiscono appunto i sottosistemi (o microsistemi).

Un *sistema termodinamico* non è nient'altro che un sistema composto da tanti sottosistemi identici; ed in generale ogni sistema è separato dall'esterno con delle *pareti*, attraverso le quali possono avvenire degli *scambi* (per esempio scambio di energia, di materia).

La termodinamica non consiste nell'analisi dettagliata del comportamento di ciascun sottosistema, bensì nello studio delle proprietà macroscopiche del sistema. Tali proprietà macroscopiche costituiscono delle evidenze sperimentali e sono identificate da grandezze osservabili. La termodinamica mette in evidenza le relazioni tra tali proprietà macroscopiche osservabili senza cercarne l'origine microscopica, che sovente è complessa.

La termodinamica non è neppure una teoria del calore (concetto che sarà discusso più avanti), ma una teoria fisica generale a livello macroscopico. In particolare è un'estensione della meccanica e dell'elettromagnetismo in cui interviene una nuova azione dall'esterno sul sistema sottoforma di calore. In questo corso mostreremo come è possibile estendere la meccanica per ottenere la termodinamica.

È importante osservare che, a differenza della meccanica in cui generalmente si studia l'evoluzione di un fenomeno nel tempo, in termodinamica si analizza una classe particolare di situazioni all'equilibrio, in particolare gli *stati di equilibrio* ed *alcune* evoluzioni tra questi stati (processi o trasformazioni reversibili e quasi-statiche) senza però interessarci all'evoluzione precisa come in meccanica: sarebbe più opportuno parlare quindi di *termostatica*.

1.2 Alcune evidenze sperimentali

La termodinamica è una *teoria basata sull'esperienza*, ossia una teoria di tipo empirico-induttivo. È pertanto logico iniziare il corso discutendo alcune evidenze sperimentali. Esse mettono in luce l'esigenza di estendere lo schema concettuale entro il quale abbiamo costruito la meccanica¹. In particolare discutiamo alcune situazioni empiriche in cui è necessario introdurre nuovi concetti per riuscire a descrivere il fenomeno osservato.

Esperienza 1. Consideriamo un solido lanciato su un piano orizzontale e sottomesso ad una forza di attrito ($\Sigma = \text{solido}$). Se il solido è lanciato con una velocità non nulla, la forza di attrito sviluppa una potenza negativa e l'*energia meccanica del sistema diminuisce* (ricordiamo che la forza d'attrito non è conservativa), ma l'osservazione ci mostra che, sebbene di poco, il solido e ciò che esercita l'attrito diventano più "caldi". Dove va a finire l'energia meccanica?

Esperienza 2. Consideriamo un solido che viene riscaldato, è naturale attendersi che con questo riscaldamento trasferiamo energia al sistema, ma esso non cambia la sua velocità (e quindi non acquisisce energia cinetica) e non cambia neppure la sua altezza rispetto ad uno zero prescelto (non acquisisce energia potenziale gravitazionale).

Esperienza 3. Consideriamo un recipiente pieno di acqua ad una temperatura di 20°C ($\Sigma = \text{acqua}$). Se scaldiamo l'acqua ci aspettiamo che l'energia dell'acqua aumenti. Intuitivamente possiamo pensare che il moto delle singole molecole è più frenetico con l'aumentare della temperatura e che di conseguenza l'energia cinetica delle molecole aumenta; ciò nonostante l'acqua in complesso non si muove, non vi è variazione di energia cinetica del sistema. In linea con l'esperienza 1 diremo che ciò che viene modificato scaldando l'acqua è una forma di energia non meccanica.

In meccanica abbiamo visto che possiamo modificare l'energia di un sistema con un'azione dall'esterno tramite una forza, qui però di forze non ve ne sono affatto, eppure l'energia del sistema è modificata. Da dove spunta quest'energia, ossia come è possibile che la fiamma che scalda l'acqua modifichi l'energia senza fare una forza?

Queste tre esperienze mostrano che:

- Esperienza 1 e 2: \implies *Necessità* di introdurre un nuovo tipo di energia per mantenere il principio di conservazione dell'energia.
- Esperienza 2 e 3: \implies *Necessità* di introdurre un nuovo tipo di azione dall'esterno sul sistema, oltre le forze, per trasferire energia, così da poter spiegare nuovi fenomeni.

Uno degli scopi della termodinamica è quindi quello di introdurre nuove grandezze fisiche associate alle due necessità discusse in questa sezione:

¹Vedi corso di prima liceo.

- la nuova forma di energia è chiamata **energia interna** e notata U ,
- la nuova modalità per trasferire energia ad un sistema, che va ad aggiungersi al lavoro (modalità meccanica tramite l'azione di una forza), è chiamata **calore** e notata Q .

Queste due nuove grandezze stanno alla base di quello che è noto come primo principio della termodinamica, che affiancato al secondo principio forma la base teorica della teoria. Segnaliamo già da il contenuto profondo del secondo principio è la possibilità dello studio della reversibilità dei processi naturali, che viene collegato ad un'altra importantissima nuova grandezza fisica chiamata entropia che vedremo in seguito.

1.3 Tre considerazioni empiriche

In questa sezione introduciamo alcuni parametri caratteristici dei materiali (solidi, liquidi e gas) che permettono di intridurre in modo quantitativo il calore e di definire in modo operativo una grandezza termodinamica molto importante, ossia la temperatura. Riprenderemo poi il contenuto di questa sezione in modo più formale in seguito.

Coefficiente di compressibilità isoterma

Un'altra modalità per modificare il volume di un sistema è facendo una compressione (aumento di pressione Δp) che provoca quindi una diminuzione del volume ($\Delta V < 0$), in questo caso l'esperienza mostra che, *a temperatura costante*,

$$\Delta V \propto -\Delta p \quad \Delta V \propto V \quad \implies \quad \Delta V \propto -V\Delta p$$

e introducendo un coefficiente di proporzionalità possiamo scrivere

$$\Delta V = -\kappa_T V \Delta p \tag{1.1}$$

κ_T è chiamato **coefficiente di compressibilità isoterma** e *dipende dalla pressione*. Notiamo che il segno $-$ è stato inserito per avere $\kappa_T > 0$.

Coefficiente di dilatazione termica isobaro e temperatura

Se la temperatura di un sistema aumenta, di solito esso si dilata, la dilatazione termica è spesso utilizzata per misurare variazioni di **temperatura**, è il principio del termometro a mercurio che permette di definire in modo operativo la temperatura in base alla dilatazione della colonna di mercurio.

Sperimentalmente si trova che, *a pressione costante*, la variazione di volume è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura ΔT e al volume iniziale V :

$$\Delta V \propto \Delta T \quad \Delta V \propto V \quad \implies \quad \Delta V \propto V\Delta T$$

e introducendo un coefficiente di proporzionalità possiamo scrivere

$$\Delta V = \beta_p V \Delta T \quad (1.2)$$

β_p è chiamato **coefficiente di dilatazione (volumica) isobara** e *dipende dalla temperatura*.

È anche possibile considerare delle dilatazioni lineari, in tal caso la variazione di lunghezza è simile a quanto detto sopra e vale

$$\Delta \ell = \alpha_p \ell \Delta T \quad (1.3)$$

dove α_p è il *coefficiente di dilatazione (lineare) isobara* ed è legato a β_p dalla relazione $\beta_p = 3\alpha_p$.

Calore e calore specifico

Il trasferimento di energia nella modalità calore tra l'esterno e il sistema può avere come effetto l'aumento della temperatura del sistema², è per esempio il caso dell'esperienza 2 descritta nella sezione precedente.

L'esperienza mostra che l'aumento di temperatura è direttamente proporzionale all'energia fornita con la modalità calore e indirettamente proporzionale alla massa del sistema:

$$\Delta T \propto Q \quad \Delta T \propto \frac{1}{m} \quad \implies \quad \Delta T \propto Q \frac{1}{m} \implies Q \propto m \Delta T$$

e introducendo un coefficiente di proporzionalità possiamo scrivere

$$Q_x = m c_x \Delta T \quad (1.4)$$

c_x è chiamato **calore specifico** e rappresenta il l'energia da fornire nella modalità calore per aumentare la temperatura di 1 K di una massa di 1 kg, esso dipende dal materiale preso in considerazione. L'indice x sta a indicare il processo con cui è stata trasferita l'energia al sistema (nella modalità calore), infatti un per un processo a pressione costante o a volume costante il calore del calore specifico è differente.

Osserviamo che per i liquidi ed i solidi c_p e c_V sono simili, mentre per i gas invece il fatto di avere un processo a pressione costante (quindi c_p) o a volume costante (quindi c_V) porta a delle differenze importanti tra c_p e c_V .

²Escluso il caso in cui si hanno delle transizioni di fase, vedi 1.14 e il caso in cui il sistema è infinitamente grande (bagno termico).

1.4 Il modello del gas ideale

Con lo scopo di avere un modello semplice, ma concreto, presentiamo ora quello che è noto come modello del gas ideale, esso come dice il nome è un possibile modello per descrivere i gas entro certi limiti.

Un gas composto da corpuscoli (per esempio atomi, molecole, galassie, ...) che **non interagiscono** tra loro e **il cui volume proprio è trascurabile rispetto al volume totale**, possono essere descritti con un modello molto semplice chiamato appunto **modello del gas ideale**.

Questo modello si applica se la temperatura (unità di misura il Kelvin K^3) è sufficientemente alta, in modo tale da poter trascurare l'energia potenziale d'interazione tra le particelle. Infatti, come vedremo nella sezione 2.3.1 ad alte temperature corrispondono grandi energie cinetiche, e quindi se la temperatura è sufficientemente grande l'energia cinetica diventa molto più grande dell'energia potenziale d'interazione. Inoltre la densità del gas non deve essere troppo elevata, in modo da poter trascurare il volume proprio delle particelle.

Il modello del gas ideale, che si prefigge di descrivere l'equilibrio di un gas con le ipotesi poste sopra, soddisfa le seguenti equazioni che sono determinate *empiricamente*:

$$pV = Nk_B T \quad (1.5)$$

$$U = cNk_B T \quad (1.6)$$

dove $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K ed è chiamata **costante di Boltzmann** e c una costante che dipende dal tipo di gas, vedremo più avanti il significato macroscopico (formula (1.18)) e microscopico (sezione 2.3.2) di questa costante⁴.

Esempio. La costante c vale $c = 3/2$ per un gas monoatomico (He, Ar, Ne). Per un gas formato da molecole diatomiche (O_2 , NO) la costante vale $c \simeq 5/2$ a basse temperature e $c \simeq 7/2$ a temperature più elevate, dove la frontiera è a $T = 1000$ K.

Osservazione. È possibile esprimere lo stato utilizzando il numero di moli n (unità di misura la mole mol) al posto del numero di particelle N , in tal caso bisogna procedere alle seguenti sostituzioni:

$$N \rightarrow n = \frac{N}{N_A} \quad \text{e} \quad k_B \rightarrow R = N_A k_B$$

dove $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ è il numero di Avogadro e $R = 8,314$ J/(K · mol) è chiamata

³La trasformazione Kelvin (K) \longleftrightarrow Celsius ($^{\circ}C$) è la seguente

$$TK = T^{\circ}C + 273.$$

⁴Che non va confusa con il calore specifico (quest'ultimo porta sempre un indice: c_V o c_p)!

costante dei gas ideali.

1.5 Sistema, osservabile, stato

In questa sezione cerchiamo di formalizzare un po' alcuni concetti fondamentali di ogni teoria fisica, che sia la meccanica, la termodinamica,

Il primo concetto da introdurre quando si vuole studiare un fenomeno fisico è quello di sistema. Il *sistema* (notato Σ) è semplicemente ciò che si vuole studiare. Esso può essere isolato dal resto dell'Universo oppure interagire con l'esterno.

Abbiamo le seguenti definizioni.

- Due sistemi, notati Σ_1 e Σ_2 , sono detti *in interazione* se l'evoluzione temporale di Σ_1 dipende dall'evoluzione di Σ_2 . Nel caso contrario sono detti *senza interazione*. In altre parole due sistemi sono senza interazione se né Σ_1 influenza Σ_2 , né Σ_2 influenza Σ_1 .
- Un sistema senza interazione con l'esterno è detto *isolato*. Quindi, in questo caso, le cause dell'evoluzione del sistema sono all'interno del sistema stesso.
- Un sistema è detto *chiuso* se non scambia materia con l'esterno, nel caso contrario è detto *aperto*.

Il secondo concetto da introdurre è quello di osservabile. Per un osservatore (noi che siamo interessati al sistema) il sistema fisico studiato è caratterizzato da un insieme di osservabili, che l'osservatore ha deciso di prendere in considerazione. Per definizione, una *osservabile* è una grandezza fisica che è possibile definire e misurare⁵ grazie ad un apparecchio di misura e un'unità di misura. Abbiamo quindi

$$\text{Osservabile} \Leftrightarrow \text{Apparecchio di misura}$$

Abbiamo le seguenti definizioni.

- Una grandezza è detta *conservata* se è costante nel corso dell'evoluzione per un sistema *isolato*.
- Una grandezza A è detta *estensiva* se il valore di questa grandezza per un sistema Σ formato da due sotto sistemi Σ_1 e Σ_2 (cioè: $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$) è uguale alla somma dei valori per ogni sotto sistema, cioè: $A = A_1 + A_2$.
- Una grandezza B è detta *intensiva* se il valore di questa grandezza non dipende dalla taglia del sistema, nel senso che, se per esempio si "raddoppia" il sistema con tutte le sue grandezze estensive il valore della grandezza B non cambia.

⁵Con una misura diretta o indiretta.

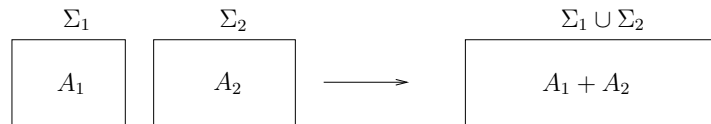


Figura 1.1: Illustrazione della proprietà di estensività.

- Una grandezza S è detta **scalare** se è interamente definita da un numero reale s e un'unità di misura. Il valore numerico non dipende dal sistema di coordinate scelto.
- Una grandezza \vec{V} è detta **vettoriale** se è caratterizzata da:
 - un numero positivo con un'unità di misura (anche chiamata norma del vettore) e notato V (oppure $\|\vec{V}\|$),
 - una direzione,
 - un verso.

Le grandezze vettoriali si rappresentano nello spazio fisico con delle frecce chiamate **vettori**⁶, e questa rappresentazione *non* dipende dal sistema di coordinate scelto.

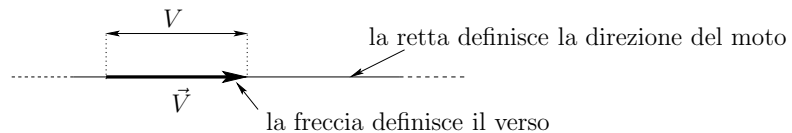


Figura 1.2: Rappresentazione di una grandezza vettoriale \vec{V} . V rappresenta la lunghezza del vettore.

Esempio 1

- Sistema: una particella che si muove nello spazio a tre dimensioni su cui agisce la forza peso.
- Osservabili: posizione (grandezza vettoriale), velocità (grandezza vettoriale), energia cinetica (grandezza scalare).

Esempio 2

- Sistema: un gas *ideale*.
- Osservabili: pressione (grandezza scalare, intensiva), temperatura (grandezza scalare, intensiva), energia (grandezza scalare, estensiva).

Il terzo concetto da introdurre è quello di stato. Per definizione, lo **stato** caratterizza l'informazione che l'osservatore possiede sul sistema studiato *ad un dato istante*⁷

Stato \Leftrightarrow Informazione

⁶Attenzione: una freccia è un caso *molto particolare* di vettore.

⁷Si parla anche di **stato istantaneo**.

Precisiamo che lo stato rappresenta l'informazione inerente *unicamente* il sistema, e non un'eventuale interazione esterno–sistema e che in termodinamica si studia una classe particolare di stati, chiamati **stati di equilibrio**, ossia stati che non cambiano nel tempo e in cui non avviene nessun tipo di flusso. Inoltre lo stato di equilibrio termodinamico è descritto da *poche variabili*.

Nel quadro studiato in questo corso supponiamo che l'osservatore possiede *sempre* l'*informazione massimale* sul sistema, ciò vuol dire che conosciuta questa informazione l'osservatore può determinare *univocamente* il valore di tutte le osservabili.

Esempio 2 (continuazione)

In termodinamica possiamo definire lo stato con le tre variabili (U, V, N) in tal caso l'osservabile temperatura è semplicemente definito dalla relazione $T = \frac{U}{cNk_B}$ e l'osservabile pressione da $p = \frac{U}{cV}$. Lo stato è uno stato di equilibrio nel senso che (U, V, N) sono costanti e che per esempio non vi è un flusso di energia che entra perfettamente compensato da un flusso di energia che esce.

Possiamo riassumere questa tripla nel modo seguente. L'osservatore per studiare un qualsiasi fenomeno fisico deve:

- dapprima scegliere il **sistema** che desidera studiare,
- poi decidere cosa studiare relativamente al sistema, ossia scegliere delle **osservabili**,
- ed infine deve possedere delle informazioni sul sistema senza delle quali lo studio è impossibile, si tratta quindi di conoscere *ad ogni istante* lo **stato** (e le proprietà del sistema).

Abbiamo visto che il calore da fornire per ottenere una differenza di temperatura *dipende* dal tipo di processo (a volume costante o a pressione costante), sappiamo pure che la differenza di energia meccanica dipende *unicamente* dallo stato iniziale e finale, questa constatazione è di fondamentale importanza perché permette di differenziare le *grandezze di stato* (osservabili) dalle *grandezze di processo*:

- per le grandezze di stato la differenza tra due stati di equilibrio dipende *unicamente* dagli stati iniziale e finale,
- per le grandezze di processo è generalmente necessario conoscere il dettaglio del processo. Ecco alcuni esempi di “dettaglio del processo”: il processo avviene senza scambio di energia nella modalità calore, oppure senza scambio di energia nella modalità lavoro, o ancora a temperatura costante, per la meccanica basti pensare al fatto che agisce un certo tipo di attrito (con l'aria o con la superficie).

Elenchiamo qui di seguito le grandezze di stato e di processo tipiche della termodinamica⁸

⁸Non tutte sono già state definite.

Grandezze di stato	Grandezze di processo
S, U, V, N, T, p, μ	Q, W, W_{chim}

Classificazione dei processi.

Riportiamo qui di seguito alcuni tipici processi che si incontrano in termodinamica.

- **Processo isoergonico:** processo a energia costante.
- **Processo isoentropico:** processo a entropia costante.
- **Processo adiabatico:** processo senza scambi con la modalità calore e di materia.
- **Processo isocoro:** processo a volume costante.
- **Processo isotermico:** processo a temperatura costante.
- **Processo isobaro:** processo a pressione costante.

Infine introduciamo il concetto di processo infinitesimale e processo quasi-statico.

Un **processo infinitesimale** è semplicemente un processo tra due stati di equilibrio infinitamente vicini, esso è chiaramente un'idealizzazione ma è particolarmente utile per costruire la teoria. Inoltre molti processi possono essere calcolati come la successione di processi infinitesimali, è il caso dei processi detti **quasi-statici**. Un processo è quasi-statico se ad ogni istante lo stato del sistema è infinitamente vicino ad uno stato di equilibrio.

- Differenza tra due stati di equilibrio "lontani"

	Notazione	Esempi
osservabile (grandezze di stato) A	$\Delta A = A_{fin} - A_{in}$	$\Delta U = U_f - U_i, \Delta T = T_f - T_i$
grandezze di processo B	B	Q, W

- Differenza tra due stati di equilibrio "vicinissimi" (caso di una trasformazione infinitesimale)

	Notazione	Esempi
osservabile (grandezze di stato) A	dA	dV, dT
grandezze di processo B	δB	$\delta Q, \delta W$

1.6 Primo principio della termodinamica

I tre principi della termodinamica sono leggi della fisica che sono state verificate in un grandissimo numero di sistemi a tal punto da erigerli a principi. Non sono quindi delle leggi che possono essere dimostrate in tutta generalità, bensì unicamente per alcuni casi particolari. In questo corso (ultimo capitolo) deriviamo i primi due principi nel caso di un sistema meccanico formulati in una versione che coinvolge le grandezze istantanee. Una formulazione istantanea è utile se cerchiamo l'evoluzione temporale, ma se ci interessiamo

unicamente agli stati di equilibrio iniziali e finali è sufficiente considerare una versione “integrata”. Come detto noi ci occuperemo principalmente di processi tra due stati di equilibrio e quindi formuliamo in tal modo i principi nella *versione termostatica*.

Primo principio della termostatica.

Per ogni sistema termodinamico Σ esiste un’osservabile, l’**energia** E^Σ , funzione di stato, scalare, *estensiva*, *conservata* che soddisfa il seguente enunciato:

La variazione di energia tra lo stato di equilibrio iniziale e lo stato di equilibrio finale vale

$$\underbrace{\Delta E^\Sigma = E_f^\Sigma - E_i^\Sigma}_{\text{sistema}} = \underbrace{W^{est} + Q^{est} + W_{chim}^{est}}_{\text{esterno-sistema}}. \quad (1.7)$$

Il termine W^{est} rappresenta lo scambio di energia sottoforma di **lavoro meccanico** (ed elettromagnetico), il termine Q^{est} rappresenta lo scambio di energia sottoforma di **calore**, mentre W_{chim}^{est} rappresenta lo scambio di energia sottoforma di **lavoro chimico** dovuto al trasferimento di materia (sistema aperto).

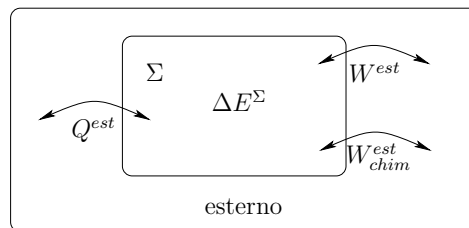


Figura 1.3: Sistema Σ che in una trasformazione tra due stati di equilibrio scambia con l’esterno energia nelle modalità calore (Q^{est}), lavoro (W^{est}) e lavoro chimico (W_{chim}^{est}); si ha come risultato una modifica dell’energia del sistema (ΔE^Σ).

Commenti.

Come possiamo notare il lavoro ed il calore sono due grandezze che riguardano il *processo* che ha portato il sistema dallo stato di equilibrio iniziale allo stato di equilibrio finale e, a differenza dell’energia, non possiamo conoscere il loro valore durante questo processo se conosciamo unicamente lo stato iniziale e lo stato finale. Diremo che *il lavoro e il calore sono grandezze di processo*, a differenza dell’energia (e l’entropia come vedremo qui sotto) che sono *grandezze di stato*. In altre parole per conoscere il valore del lavoro e del calore dovremmo conoscere il dettaglio del processo che ha indotto il sistema a passare dallo stato di equilibrio iniziale a quello finale.

Inoltre, il lavoro ed il calore sono delle modalità di *trasferimento di energia dall’esterno al sistema*. Quando tale energia è *nel* sistema non è più possibile riconoscere tramite quale modalità essa sia stata trasferita al sistema, se con la modalità calore o con la modalità lavoro. *Lavoro e calore non sono quindi energia*. Per mettere in luce questo aspetto ecco un’analogia in cui sono presi in considerazione unicamente il lavoro W^{est} e il calore Q^{est} .

“Un signore possiede un piccolo stagno, che riceve acqua da un ruscello e la scarica

in un altro; lo stagno riceve inoltre acqua quando piove, e ne perde per evaporazione: quest'ultima potrebbe essere definita come "pioggia negativa". Nella nostra analogia lo stagno equivale al sistema, l'acqua contenuta è l'energia, l'acqua scambiata coi ruscelli è il lavoro, e l'acqua scambiata come "pioggia" rappresenta il calore. Anzitutto si noti come in nessun momento sia possibile stabilire, esaminando lo stagno, quanta acqua provenga dal ruscello e quanta dalla pioggia; inoltre il termine "pioggia" si riferisce solo a un modo di trasferire dell'acqua. Supponiamo che il proprietario dello stagno voglia misurare la quantità d'acqua che vi è contenuta. Egli può procurarsi dei misuratori di portata, applicarli ai ruscelli, e misurare in tal modo la quantità d'acqua che entra e che esce dallo stagno; ma non può procurarsi un misuratore per la pioggia. Egli può invece stendere una tela cerata sullo stagno, coprendolo così con un involucro impermeabile alla pioggia (ossia, con una parete adiabatica). Supponiamo quindi che egli pianti un palo nello stagno, che copra quest'ultimo con una tela impermeabile, e che inserisca i contatori nei ruscelli. Sbarrando ora l'uno ora l'altro dei due ruscelli egli può regolare il livello dell'acqua dello stagno a suo piacere e, leggendo sui contatori le misure di portata e sul palo le misure di livello, egli è in grado di eseguire una taratura, che mette in corrispondenza la quantità d'acqua totale contenuta nello stagno con il livello da esso raggiunto. In tal modo, effettuando delle trasformazioni sul sistema coperto da un involucro adiabatico, egli è in grado di misurare la quantità d'acqua totale (E^Σ) contenuta nel suo stagno. Il nostro cortese signore toglie ora la tela cerata per permettere alla "pioggia" di entrare nello stagno e di uscirne, così come già accade per l'acqua dei due ruscelli. Se poi desidera sapere quanta pioggia è entrata nel corso di una certa giornata, egli deve operare molto semplicemente: basta infatti che legga sul palo verticale la differenza di quantità d'acqua contenuta, e che da essa sottragga l'acqua complessivamente entrata a causa dei ruscelli. Tale differenza dà la misura della quantità di pioggia caduta. È quindi evidente la stretta analogia esistente tra queste operazioni e quelle corrispondenti eseguite nella termodinamica" [2].

Un'osservazione sulla convenzione dei segni da attribuire al lavoro ed al calore e importate (perché può essere diversa da quella utilizzata in altri testi, per esempio nel corso di chimica):

- $W > 0$ e $Q > 0$ se il sistema *riceve* energia,
- $W < 0$ e $Q < 0$ se il sistema *cede* energia.

Infine notiamo che non è sempre evidente scomporre il trasferimento di energia in modo da attribuirlo univocamente alle tre modalità (lavoro meccanico, calore e lavoro chimico) citate sopra.

Da notare che E^Σ comprende tutte le forme di energia associate al sistema, e in generale si ha

$$E^\Sigma = E^{mec} + U$$

cionostante nei problemi tipici della termodinamica l'unica contribuzione all'energia è l'energia interna, poiché il sistema è macroscopicamente a riposo (e quindi $E^{cin} = 0$) e

allo zero del sistema di coordinate (e quindi $E^{pot} = 0$).

Diamo ora la versione del primo principio per una **trasformazione quasi-statica** tra due stati di equilibrio vicinissimi, ossia una trasformazione infinitesimale, (consideriamo che l'unico contributo all'energia del sistema è dato dall'energia interna U).

Primo principio (versione infinitesimale).

$$dU = \delta W^{est} + \delta Q^{est} + \delta W_{chim}^{est} \quad (1.8)$$

dove dU è una piccolissima variazione di energia, δW^{est} , δQ^{est} e δW_{chim}^{est} il lavoro, il calore ed il lavoro chimico scambiati nella piccolissima trasformazione.

1.7 Lavoro ed alcune trasformazioni termodinamiche

1.7.1 Espressione del lavoro infinitesimale

Consideriamo unicamente una **compressione uniforme quasi-statica** (o *reversibile*) di un gas in un pistone cilindrico di sezione A che provoca una diminuzione del volume di ΔV , vedi figura 1.4.

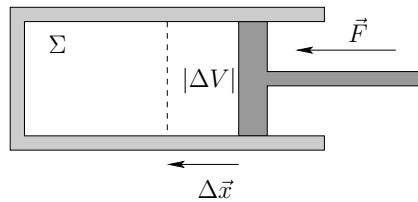


Figura 1.4: La forza esterna \vec{F} comprime il gas (= sistema) provocando una diminuzione di volume pari a ΔV .

Il lavoro svolto dalla forza esterna \vec{F} , supposta costante, è dato da

$$W^{est} = \vec{F} \cdot \Delta \vec{x}$$

dove $\Delta \vec{x}$ è lo spostamento del pistone che ha stessa direzione e stesso verso della forza \vec{F} , quindi

$$W^{est} = F \Delta x = \frac{F}{A} A \Delta x > 0$$

ora $A \Delta x$ è uguale a $|\Delta V|$ e siccome il volume diminuisce avremo $\Delta V < 0$, utilizzando $p = \frac{F}{A}$, possiamo quindi scrivere

$$W^{est} = -p \Delta V > 0$$

Per una compressione infinitesimale (ossia piccolissima) scriveremo⁹

$$\delta W^{est} = -p dV. \quad (1.9)$$

⁹Questo risultato, valido per una trasformazione infinitesimale, vale anche se la forza (e quindi la pressione) non è costante.

È importante notare che in questa espressione p rappresenta *sia* la pressione esterna (dovuta alla forza) *sia* la pressione interna, ossia la pressione del gas, ciò deriva dal fatto che abbiamo considerato una trasformazione quasi-statica, ossia una trasformazione in cui il sistema è sempre in uno stato vicinissimo ad uno stato di equilibrio. La meccanica ci insegna quindi che per avere una situazione di equilibrio la pressione dovuta all'azione della forza esterna deve essere compensata dalla pressione del gas.

1.7.2 Alcune trasformazioni particolari

Un diagramma termodinamico particolarmente utile per lo studio del lavoro è il **diagramma pV** , in cui si rappresenta la pressione in funzione del volume. La rappresentazione dipende evidentemente dalla trasformazione che si desidera descrivere.

Da notare che è possibile rappresentare su un diagramma pV unicamente le trasformazioni reversibili¹⁰, ossia l'insieme delle trasformazioni per le quali le grandezze termodinamiche, in particolare la pressione, possono essere definite in ogni istante del processo, tipicamente ciò è il caso per processi molto lenti, in ogni i processi reversibili devono essere quasi-statici.

Facciamo qualche esempio, nel caso in cui il sistema è un *gas ideale*.

- **Trasformazione isoterma:** dalla legge dei gas ideali con T costante abbiamo

$$pV = \text{costante} \quad (1.10)$$

L'equazione di un'isoterma è quindi un'iperbole.

- **Trasformazione isocora:** in questo caso la pressione *non* dipende da V e sul diagramma abbiamo un segmento di retta verticale.
- **Trasformazione isobara:** in questo caso la pressione resta costante ed è quindi un segmento di retta orizzontale.

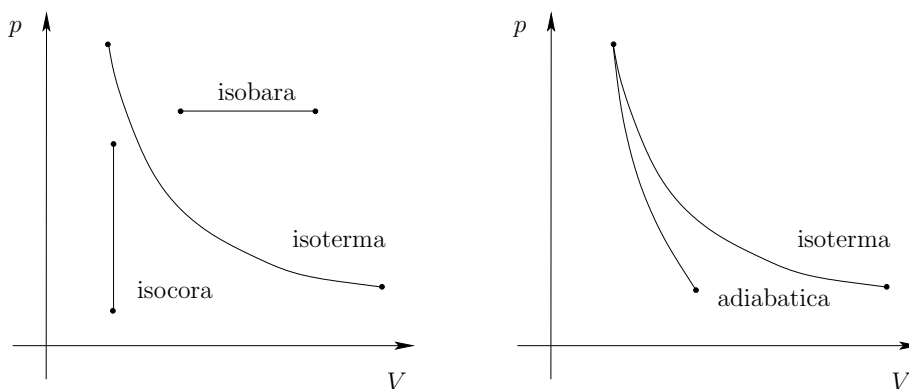


Figura 1.5: Equazione di un'isoterma, di un'isocora, di un'isobara e di un'adiabatica.

¹⁰Definiremo più avanti questo concetto di trasformazione reversibile in modo preciso ed in relazione all'entropia.

- **Trasformazione adiabatica:** si dimostra che vale l'equazione¹¹

$$pV^\gamma = \text{costante} \quad \text{con} \quad \gamma = \frac{c+1}{c} > 1. \quad (1.12)$$

L'interesse del diagramma pV sta nel fatto che, conoscendo $p = p(V)$ ed il fatto che il lavoro di compressione uniforme in un processo reversibile è dato da $\delta W = -pdV$, è possibile calcolare W per una trasformazione data.

Un risultato utile è il seguente. Il lavoro in una *compressione a pressione costante* da uno stato $\rho_1 = (T_1, V_1, N)$ ad uno stato $\rho_2 = (T_2, V_2, N)$ è dato dall'area sotto il grafico $p = \text{cost}$ tra V_1 e V_2 (vedi figura 1.6):

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) > 0. \quad (1.13)$$

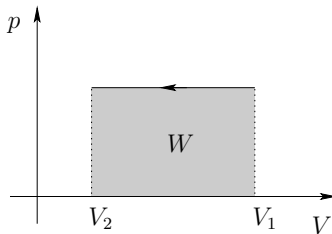


Figura 1.6: Trasformazione isobara da uno stato iniziale caratterizzato dal volume V_1 ad uno stato finale caratterizzato dal volume V_2 . Il lavoro W è dato dall'area nel diagramma pV .

Questo risultato si generalizza anche nel caso in cui p non è costante. In generale notiamo con il simbolo

$$W_{1 \rightarrow 2}$$

il lavoro per una trasformazione da uno stato iniziale ρ_1 ad uno stato finale ρ_2 seguendo una trasformazione termodinamica conosciuta (quindi reversibile e che può essere rappresentata in un diagramma termodinamico, nell'esempio qui sopra il diagramma pV).

Un risultato importante è il seguente: per una *trasformazione reversibile isoterma di un gas ideale* da uno stato $\rho_1 = (T, V_1, N)$ ad uno stato $\rho_2 = (T, V_2, N)$ abbiamo

$$W_{1 \rightarrow 2} = -Nk_B T \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

¹¹La dimostrazione procede così: dal secondo principio sappiamo che per una trasformazione adiabatica reversibile $\Delta S = 0$, grazie a (1.6) e (1.23) (con $N = N_0$) possiamo dedurre

$$0 = \Delta S = S - S_0 = Nk_B \ln \left[\left(\frac{cNk_B T}{cNk_B T_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \right] \implies \left(\frac{T}{T_0} \right)^c \frac{V}{V_0} = 1 \implies T^c V = T_0^c V_0$$

e quindi

$$TV^{1/c} = \text{costante}. \quad (1.11)$$

Con (1.5) possiamo anche scrivere $\frac{pV}{Nk_B} V^{1/c} = \text{costante}$, da cui si ottiene il risultato cercato.

La *notazione* utilizzata per indicare il lavoro in un una trasformazione da uno stato ρ_1 ad uno stato ρ_2 è pure utilizzata per il calore, dove scriveremo

$$Q_{1 \rightarrow 2}$$

Questa scrittura è utilizzata per le grandezze di processo, mentre per le grandezze di stato (per esempio una grandezza di stato A) è implicito che una scrittura del tipo ΔA significa

$$\Delta A = A_2 - A_1 .$$

Un caso particolare delle trasformazioni termodinamiche sono quelle cicliche, ossia che partono e arrivano allo stesso stato, si parla di un ciclo chiuso, o ciclo termodinamico. Per queste trasformazioni, nel caso delle grandezze di stato si ha

$$\Delta A = 0$$

poiché con $A_2 = A_1$. Per le grandezze di processo invece in generale

$$W \neq 0 \quad Q \neq 0$$

come è possibile verificare (nel caso del lavoro) se consideriamo i diagrammi pV nella figura 1.7. Infatti, utilizzando (1.13), abbiamo:

- Ciclo ① \rightarrow ② \rightarrow ③ \rightarrow ④ \rightarrow ① (senso antiorario)

$$\begin{aligned} W_{\odot} &= W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} \\ &= [-p_1(V_2 - V_1)] + 0 + [-p_2(V_1 - V_2)] + 0 = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1) > 0 \end{aligned}$$

- Ciclo ① \rightarrow ④ \rightarrow ③ \rightarrow ② \rightarrow ① (senso orario)

$$\begin{aligned} W_{\odot} &= W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} \\ &= 0 + [-p_2(V_2 - V_1)] + 0 + [-p_1(V_1 - V_2)] = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1) < 0 \end{aligned}$$

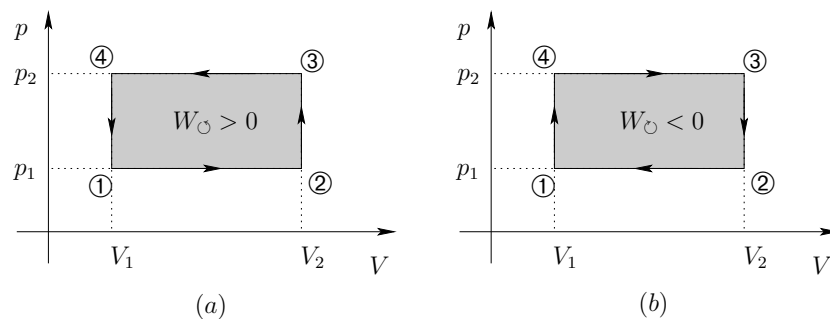


Figura 1.7: Il lavoro W per questo ciclo è non nullo; il suo valore assoluto corrisponde all'area nel diagramma pV . $W_{\odot} > 0$ se il senso di percorrenza del ciclo è antiorario, mentre $W_{\odot} < 0$ se il senso di percorrenza del ciclo è orario.

1.8 Coefficienti termodinamici

Per descrivere completamente il comportamento di un sistema termodinamico, oltre alle grandezze intensive ed estensive già prese in considerazione, è necessario introdurre alcuni coefficienti termodinamici supplementari. Essi sono legati a degli aspetti empirici già discussi nella sezione 1.3 e per i casi considerati qui ve ne sono tre indipendenti, riprendiamo qui questi coefficienti anche nella versione di una trasformazione infinitesimale e derivamo una relazione tra c_p e c_V per il gas ideale.

Notiamo che *tutti questi coefficienti sono positivi*.

1.8.1 Coefficiente di compressibilità isoterma

Riprendiamo la legge (1.1):

$$\Delta V = -\overline{\kappa_T} V \Delta p$$

κ_T è chiamato **coefficiente di compressibilità isoterma** e *dipende dalla pressione*, qui $\overline{\kappa_T}$ rappresenta il coefficiente di compressibilità isoterma medio nell'intervallo di pressione Δp . Per un aumento di pressione piccolissimo scriveremo

$$dV = -\kappa_T V dp . \quad (1.14)$$

Notiamo che il segno $-$ è stato inserito per avere $\kappa_T > 0$.

Nel caso del gas ideale si dimostra che

$$\kappa_T = \frac{1}{p} .$$

1.8.2 Coefficiente di dilatazione termica isobaro

Riprendiamo la legge (1.2):

$$\Delta V = \overline{\beta_p} V \Delta T$$

β_p è chiamato **coefficiente di dilatazione (volumica) isobara** e *dipende dalla temperatura*, qui $\overline{\beta_p}$ rappresenta il coefficiente di dilatazione isobara medio nell'intervallo di temperatura ΔT .

Per un aumento di temperatura piccolissimo scriveremo

$$dV = \beta_p V dT . \quad (1.15)$$

Nel caso del gas ideale si dimostra che

$$\beta_p = \frac{1}{T} .$$

1.8.3 Calore specifico

Riprendiamo la legge (1.4):

$$Q_x = m\bar{c}_x\Delta T$$

c_x è chiamato **calore specifico** e *dipende dalla temperatura*, qui \bar{c}_x rappresenta il calore specifico medio nell'intervallo di temperatura ΔT . L'indice x sta a indicare il processo con cui è stata trasferita l'energia al sistema (nella modalità calore). Tipicamente per un gas ciò può avvenire a pressione costante o a volume costante. Per un trasferimento di energia piccolissimo scriveremo

$$\delta Q_x = mc_x dT \quad (1.16)$$

Cerchiamo l'espressione di c_V per un *gas ideale*, ossia del *calore specifico a volume costante*. Dal primo principio sappiamo che se $V = \text{cost}$ allora $dU = \delta Q_V$ e per un gas ideale $U = cNk_B T$ e quindi abbiamo

$$\begin{aligned} dU &= cNk_B dT \\ dU = \delta Q_V &= mc_V dT \end{aligned}$$

da cui

$$c_V = \frac{1}{m}cNk_B = c\frac{1}{m}\frac{N}{N_A}N_Ak_B = c\frac{n}{m}R = c\frac{R}{M} \quad \Longrightarrow \quad c_V = c\frac{R}{M} > 0,$$

dove $M = \frac{m}{n}$ è la massa molare.

È possibile determinare la relazione tra c_V e il *calore specifico a pressione costante* c_p , per far ciò si sfrutta il fatto che U è una funzione di stato e quindi dU *non* dipende dal modo in cui si passa da uno stato all'altro, a differenza del calore che è una grandezza di processo, ossia che dipende dal dettaglio del passaggio tra due stati.

Con questa osservazione possiamo scrivere

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q_p - pdV = mc_p dT - pdV \\ dU &= \delta Q_V = mc_V dT \end{aligned}$$

e utilizzando l'equazione dei gas ideali $pV = Nk_B T$ e l'ipotesi di pressione costante abbiamo $pdV = Nk_B dT$, da cui

$$mc_p dT - Nk_B dT = mc_V dT \quad \Longrightarrow \quad c_p = c_V + \underbrace{\frac{1}{m}Nk_B}_{=R/M}$$

la relazione trovata si chiama **relazione di Mayer**

$$c_p = c_V + \frac{R}{M} \quad (1.17)$$

e mostra che c_p e c_V *non* sono coefficienti indipendenti.

Da questa relazione si determina il *calore specifico a pressione costante*

$$c_p = \frac{R}{M}(c + 1) > 0 .$$

Abbiamo inoltre

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{c + 1}{c} = \gamma \quad (1.18)$$

e quindi il fattore c che appare nell'energia del gas ideale, macroscopicamente non è nient'altro che un parametro legato al rapporto tra c_p e c_V .

1.9 Equilibri termodinamici

In questa sezione discutiamo, senza dimostrazione, alcuni equilibri termodinamici, ma prima di ciò dobbiamo definire alcuni concetti ed il quadro in cui si inseriscono questi equilibri.

Generalmente per equilibri termodinamici si intende la situazione di equilibrio che si ottiene quando due sottosistemi possono interagire. La situazione iniziale è quella di due sottosistemi solati (quindi non interagenti) e che in un secondo tempo vengono fatti interagire, modificando le pareti (= vincoli) tra i sottosistemi, e raggiungono una situazione di equilibrio.

Diamo dapprima alcune definizioni.

Le grandezze che caratterizzano lo stato macroscopico ma che non sono tipiche della termodinamica sono dette **grandezze geometriche**, ne sono esempi il volume V e il numero di particelle N . Oltre alle grandezze geometriche, per ottenere una descrizione macroscopica completa è necessario introdurre delle grandezze proprie alla termodinamica, dette **grandezze termodinamiche**. L'energia interna U è un esempio di grandezza termodinamica.

I **sistemi semplici** sono i sistemi termodinamici omogenei che occupano una certa regione macroscopica dello spazio tale che uno **stato di equilibrio** è descritto univocamente da k **variabili geometriche estensive e conservate** e una sola **variabile termodinamica estensiva**.

Esempio. Un gas di argon, composto da N atomi, all'equilibrio in un contenitore che occupa il volume V , sarà caratterizzato da due variabili geometriche estensive e conservate (V, N) e da una variabile termodinamica estensiva, per esempio, l'energia interna U .

Sovente i sistemi studiati in termodinamica sono dei **sistemi composti** formati da un insieme di sistemi semplici in interazione tramite delle pareti permeabili a certe grandezze estensive.

Esempio. Due contenitori come quelli discussi nell'esempio precedente in contatto fra loro tramite una parete permeabile all'energia, oppure permeabile alle particelle, o ancora permeabile al volume (che equivale ad avere una parete mobile).

Le *pareti* discusse sopra sono di particolare importanza nello studio dei sistemi composti; esse rappresentano dei *vincoli* imposti al sistema, che possono essere rimossi parzialmente o interamente.

Classificazione delle pareti (vincoli).

Riportiamo qui di seguito alcune tipiche pareti che rappresentano dei possibili vincoli sul sistema.

- **Parete adiabatica:** parete che non permette scambio di calore e di materia.
- **Parete diatermica:** parete che permette lo scambio di calore ma non di materia.
- **Parete mobile:** parete che permette le variazioni di volume.
- **Parete permeabile ad N_i :** parete che permette lo scambio della sostanza (materia) N_i .

Sono possibili combinazioni di più pareti, per esempio una parete adiabatica che è a sua volta fissa ha come effetto quello di isolare il sistema.

1.9.1 Equilibrio termico

Consideriamo un sistema $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ isolato in cui i sottosistemi Σ_1 e Σ_2 sono separati da una barriera fissa ed adiabatica.

L'ipotesi che Σ è isolato implica che l'energia del sistema è costante; per estensività dell'energia abbiamo

$$U = U_1 + U_2 = \text{costante}$$

inoltre supponiamo che i volumi V_1 e V_2 , come pure i numeri di particelle N_1 e N_2 siano fissati in entrambi i sottosistemi durante tutto il processo che consideriamo.

Ci domandiamo quali saranno le caratteristiche della situazione finale, dopo che la parete adiabatica è rimpiazzata da una parete che permette scambi di energia (parete diatermica).

La *condizione di equilibrio* è data da

$$T_1 = T_2 . \tag{1.19}$$

Vediamo quindi che il concetto di temperatura ci dà un parametro che ci permette di descrivere l'*equilibrio termico* tra due sottosistemi messi a contatto con una parete diatermica

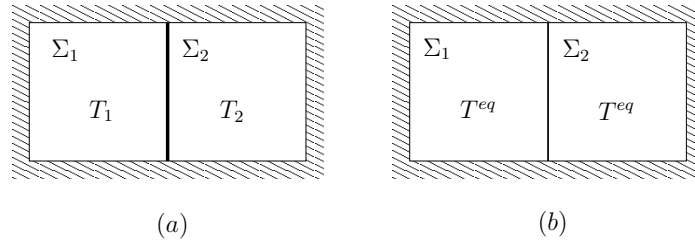


Figura 1.8: Sistema $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ isolato. (a) Tra Σ_1 e Σ_2 vi è una parete fissa e adiabatica e i due sottosistemi si trovano a temperatura T_1 rispettivamente T_2 differenti. (b) La parete adiabatica è rimpiazzata con una parete diatermica e si raggiunge l'equilibrio termico quando i due sottosistemi hanno la stessa temperatura $T_1 = T_2 = T^{eq}$.

1.9.2 Equilibrio termico e meccanico

Consideriamo un *sistema composto* $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ isolato in cui i sottosistemi Σ_1 e Σ_2 sono separati da una barriera fissa ed adiabatica.

Cerchiamo ora lo stato di equilibrio finale se lo stato iniziale è caratterizzato da due temperature e/o pressioni diverse, quando la parete adiabatica è rimpiazzata da una parete diatermica (possibili scambi di energia) ed è resa mobile (“possibili scambi” di volume).

Si dimostra che la *condizione di equilibrio* è

$$T_1 = T_2 \quad \text{e} \quad p_1 = p_2. \quad (1.20)$$

che corrisponde ad un **equilibrio termico e meccanico**, vedi figura 1.9.

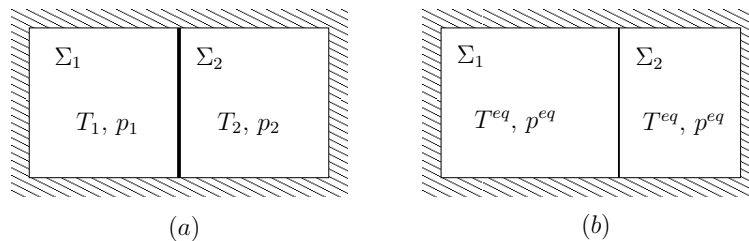


Figura 1.9: (a) Tra Σ_1 e Σ_2 vi è una parete fissa e adiabatica e i due sottosistemi si trovano a temperatura e pressione T_1, p_1 rispettivamente T_2, p_2 entrambe differenti. (b) La parete adiabatica è rimpiazzata con una parete diatermica mobile e si raggiunge l'equilibrio termico e meccanico quando i due sottosistemi hanno la stessa temperatura $T_1 = T_2 = T^{eq}$ e la stessa pressione $p_1 = p_2 = p^{eq}$.

Tale condizione di equilibrio corrisponde a ciò che ci aspettiamo intuitivamente, ossia lo stato finale è quello in cui i due sottosistemi sono caratterizzati dalla stessa temperatura e dalla stessa pressione.

L'uguaglianza della *variabile intensiva* temperatura caratterizza l'equilibrio termico, mentre l'uguaglianza della *variabile intensiva* pressione caratterizza l'equilibrio meccanico.

1.9.3 Equilibrio termico e chimico

Supponiamo ora di avere un *sistema composto* come nel precedente paragrafo, ma con una parete che, oltre a diventare diatermica, permette pure lo scambio di particelle. In modo del tutto analogo a quello discusso precedentemente si mostra che la condizione di equilibrio finale è caratterizzata anche in questo caso ci si attende che la temperatura definisca l'equilibrio termico, e che ci sarà una *grandezza intensiva che caratterizza l'equilibrio chimico*, essa è nota come **potenziale chimico**, notato μ . L'**equilibrio termico e chimico** cercato è dato da

$$T_1 = T_2 \quad \text{e} \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (1.21)$$

vedi figura 1.10.

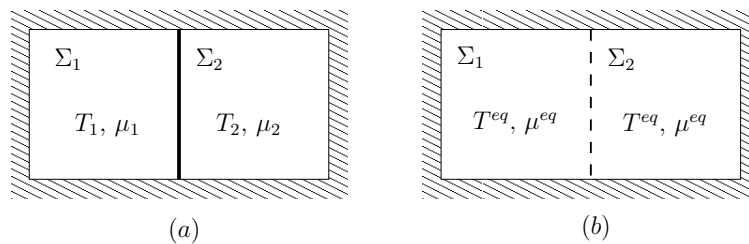


Figura 1.10: (a) Tra Σ_1 e Σ_2 vi è una parete fissa e adiabatica e i due sottosistemi si trovano a temperatura e potenziale chimico T_1, μ_1 rispettivamente T_2, μ_2 entrambe differenti. (b) La parete adiabatica è rimpiazzata con una parete diatermica permeabile alla sostanza e si raggiunge l'equilibrio termico e chimico quando i due sottosistemi hanno la stessa temperatura $T_1 = T_2 = T^{eq}$ e lo stesso potenziale chimico $\mu_1 = \mu_2 = \mu^{eq}$.

In conclusione tutte **le grandezze intensive sono grandezze che permettono di caratterizzare l'equilibrio** tra due (o più) sistemi semplici, dove si considera l'equilibrio relativo ad una parete permeabile ad una certa grandezza estensiva, come riassunto nello schema qui sotto.

Grandezza intensiva	Equilibrio
T	$T_1 = T_2$ equilibrio termico
p	$p_1 = p_2$ equilibrio meccanico
μ	$\mu_1 = \mu_2$ equilibrio chimico

1.10 Secondo principio della termodinamica

Prima di enunciare il secondo principio dobbiamo introdurre la nozione di sistema adiabaticamente chiuso. Un sistema è detto **adiabaticamente chiuso** se *non* scambia energia con l'esterno nella modalità calore e non scambia materia.

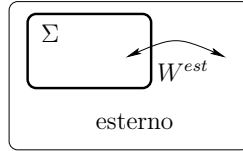


Figura 1.11: Un sistema Σ adiabaticamente chiuso *non* scambia energia con l'esterno nella modalità calore e non scambia materia (quindi $W_{chim}^{est} = 0$). L'unica modalità per scambiare energia con l'esterno è quindi il lavoro (W^{est}).

Secondo principio della termostatica.

Per ogni sistema termodinamico Σ esiste un'osservabile, l'**entropia** S^Σ , funzione di stato, scalare, *estensiva* che soddisfa le seguenti condizioni:

- (a) La variazione di entropia tra lo stato di equilibrio iniziale e lo stato di equilibrio finale di un sistema **adiabaticamente chiuso** è sempre non negativa:

$$\Delta S^\Sigma = S_f^\Sigma - S_i^\Sigma \geq 0 \quad (1.22)$$

- (b) Lo stato di equilibrio di un sistema **isolato** $\Sigma = \Sigma_1 \cup \dots \cup \Sigma_M$ formato da M sistemi semplici Σ_i in interazione è tale che l'entropia del sistema totale $S^\Sigma = S^{\Sigma_1} + \dots + S^{\Sigma_M}$ corrisponde ad un **massimo** (locale) **compatibile con i vincoli**.

L'entropia del gas ideale.

Per il gas ideale con $N = N_0$ fissato la *relazione fondamentale*, dato lo stato (U, V, N) , si scrive

$$S(U, V, N) = S_0 + Nk_B \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \right]$$

dove $S_0 = S(U_0, V_0, N_0)$ è l'entropia di uno stato di equilibrio di riferimento qualsiasi, anche se sovente è lo stato iniziale.

In generale, con N non fissato, la relazione fondamentale si scrive

$$S(U, V, N) = \frac{N}{N_0} S_0 + Nk_B \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{c+1} \right] \quad (1.23)$$

Commenti.

Tra le condizioni di compatibilità indicate nella parte (b), considerato che il sistema è isolato, avremo sempre che la somma delle grandezze estensive e conservate che descrivono lo stato sarà un numero fissato (per esempio per l'energia $E^\Sigma = E^{\Sigma_1} + \dots + E^{\Sigma_M} = \text{costante}$).

In generale i vincoli sono dati da delle pareti interne al sistema e delle condizioni di isolamento.

Il contenuto della parte (b) del secondo principio della termostatica è la conseguenza della versione “*dinamica*” che afferma:

Per un sistema **isolato** l'entropia del sistema *tende* verso un **massimo** (locale) compatibile con i vincoli, ossia

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} S^\Sigma(t) = \text{massimo di } S^\Sigma \text{ compatibile con i vincoli}$$

Questo è particolarmente interessante sul piano concettuale; infatti ne consegue che ***durante un qualsiasi processo in un sistema isolato l'entropia può unicamente aumentare fino al raggiungimento del massimo possibile.***

La parte (b) ci dice pure che, sempre per un sistema **isolato**, uno stato iniziale al quale sono tolti dei vincoli (stato iniziale fuori equilibrio) evolverà verso uno stato di equilibrio finale con entropia maggiore (massimo di entropia con i nuovi vincoli).

Ciò ci mostra che l'evoluzione dallo stato iniziale fuori equilibrio allo stato finale di equilibrio è ***irreversibile***: ossia non è possibile che il sistema ritorni indietro allo stato fuori equilibrio iniziale, poiché in tal caso l'entropia diminuirebbe.

Possiamo citare il seguente esempio (vedi figura 1.12). Un cilindro **isolato** separato in due da una parete (= vincolo), contiene un gas nella parte di sinistra ed è vuoto nella parte di destra, il tutto si trova in uno stato di equilibrio. Se togliamo la parete, il gas si espanderà in tutto il cilindro fino a raggiungere una nuova situazione di equilibrio; l'entropia di questo nuovo stato è maggiore di quello dello stato di partenza ed assume un valore massimo compatibilmente con i vincoli.

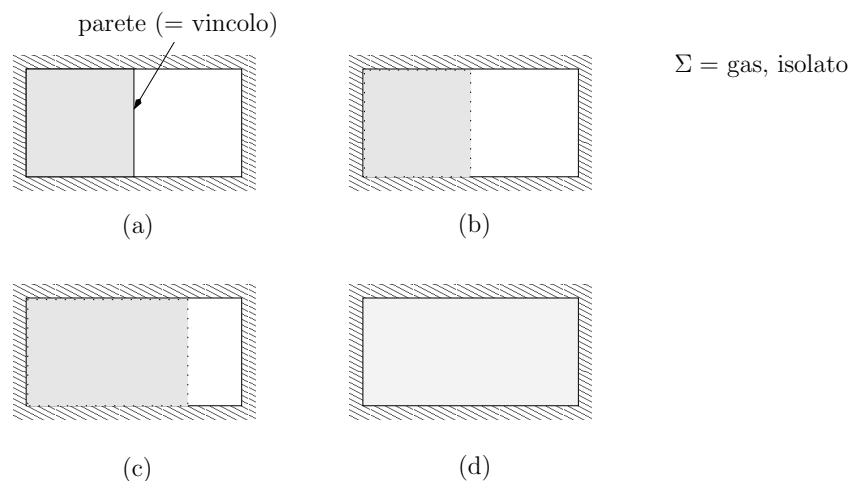


Figura 1.12: (a) stato iniziale di equilibrio. (b) nuovo stato iniziale *non* di equilibrio. (c) stato *non* di equilibrio, ma con entropia maggiore, ma non massima. (d) nuovo stato di equilibrio, entropia massima. I vincoli fissi sono $U = \text{costante}$, $N = \text{costante}$, mentre il vincolo iniziale sul volume ($V \leq V_1$) viene modificato togliendo la parete, il valore massimo dell'entropia nel nuovo stato di equilibrio è calcolato con il vincolo sul volume $V \leq V_2 = 2V_1$.

Analizziamo in dettaglio la funzione $S(U, V, N)$. La condizione di sistema isolato ci dà $U = \text{costante}$ e $N = \text{costante}$, quindi l'unica *variabile libera* di cambiare valore è il volume V e la funzione che dipende solo da V , infatti scegliendo come stato di riferimento $(U_0, V_0, N_0) = (U, V_0, N)$ la relazione (1.23) si scrive:

$$S(V) = S_0 + Nk_B \ln \frac{V}{V_0}$$

e la funzione $S(V)$ è rappresentata nella figura 1.13.

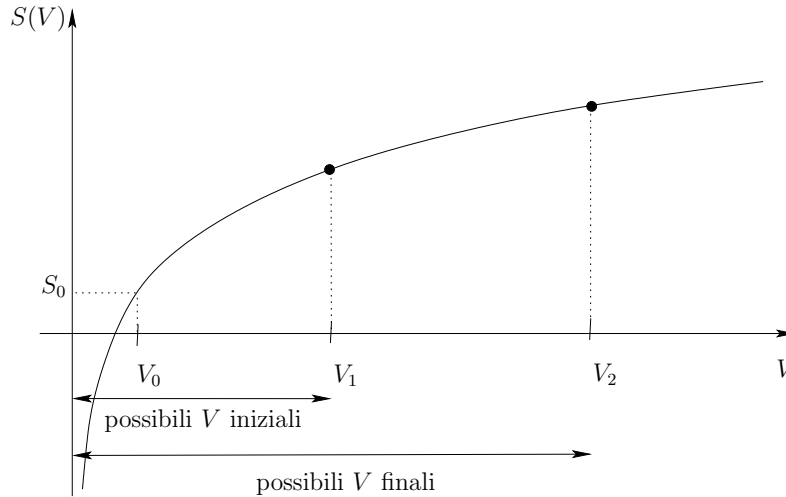


Figura 1.13: Entropia $S(V)$. Gli stati di equilibrio compatibili con i vincoli iniziali sono gli stati (U, V, N) con $V \in [0, V_1]$, lo stato di equilibrio iniziale è (U, V_1, N) , ossia lo stato con entropia massima. Modificato il vincolo sul volume lo stato di equilibrio finale è quello con entropia massima, ossia (U, V_2, N) .

L'*irreversibilità* si caratterizza con il fatto che il gas, una volta espanso in tutto il cilindro, non tornerà più completamente nella parte di sinistra, ossia *non* evolverà verso uno stato di entropia minore.

La parte (b) del secondo principio introduce la **freccia del tempo** orientata dal passato verso il futuro e distingue queste due regioni temporali (vedi anche la sezione 2.4.1). Infatti, l'evoluzione di un sistema isolato tra due stati di equilibrio si fa in una direzione temporale ben precisa, nel senso imposto dal secondo principio ossia verso lo stato di equilibrio con entropia massima, questo senso privilegiato dell'evoluzione temporale permette quindi di distinguere passato e futuro, orientando il senso del tempo. Se $\rho(t_1)$ e $\rho(t_2)$ sono due stati di equilibrio di un sistema isolato, allora l'istante t_1 è antecedente l'istante t_2 se si ha $S(\rho(t_1)) < S(\rho(t_2))$.

Osserviamo che per i sistemi meccanici ideali (ossia senza attrito) l'entropia di un sistema isolato è costante e quindi la parte (b) del secondo principio è priva di senso (entropia costante). Ogni evoluzione di un sistema meccanico ideale è reversibile. Ciò non è sorprendente: abbiamo infatti introdotto l'entropia unicamente per distinguere degli stati meccanici identici in presenza di attrito.

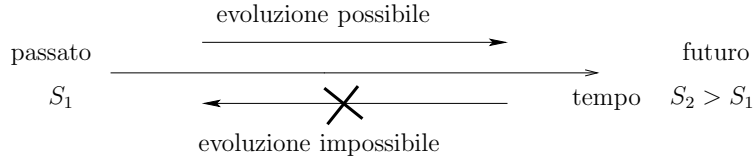


Figura 1.14: L'evoluzione di un sistema isolato tra due stati di equilibrio si fa in una direzione temporale ben precisa, nel senso imposto dal secondo principio ossia verso lo stato di equilibrio con entropia massima.

Questa osservazione ci porta comunque alla seguente domanda: visto che la dinamica microscopica è reversibile nel tempo, ossia data l'evoluzione $t_i \rightarrow t_f$ allora anche l'evoluzione $t_f \rightarrow t_i$ è possibile (per esempio per ogni singolo costituente del gas), come si spiega che l'evoluzione macroscopica è irreversibile? Apparentemente sembra esserci un'inconsistenza tra la dinamica microscopica e la dinamica macroscopica. Questa apparente contraddizione trova spiegazione nell'interpretazione statistica dell'entropia, che però non affrontiamo qui (vedi sezione 2.4.2).

Enunciamo ora la versione infinitesimale del secondo principio.

Secondo principio (versione infinitesimale).

$$dS = \frac{\delta Q^{est}}{T} + \delta_i S \quad (1.24)$$

dove dS è una piccolissima variazione di entropia, $\frac{\delta Q^{est}}{T}$ è la variazione di entropia dovuta allo scambio di calore tra l'esterno ed il sistema (nullo per un sistema adiabaticamente chiuso) e $\delta_i S$ la **produzione interna di entropia**, termine responsabile del comportamento enunciato nella parte (a) del secondo principio, che ricordiamo è positiva: $\delta_i S \geq 0$.

Se consideriamo un sistema isolato allora $\delta Q^{est} = 0$ e dunque $dS = \delta_i S$. Quindi per il sistema *isolato* $\Sigma^{tot} = \Sigma \cup \Sigma^{est}$ vale (utilizzando l'estensività dell'entropia e il fatto che $\delta Q^{est \rightarrow \Sigma} = -\delta Q^{\Sigma \rightarrow est}$)

$$dS^{tot} = \delta_i S^{tot} = \delta_i S^{\Sigma} + \delta_i S^{est} + \underbrace{\delta Q^{est \rightarrow \Sigma} \left(\frac{1}{T^{\Sigma}} - \frac{1}{T^{est}} \right)}_{\geq 0} \quad (1.25)$$

Possiamo subito concludere che, se in ogni sotto sistema non vi è produzione interna di entropia ciò non implica che per il sistema totale la produzione interna di entropia è nulla: la *produzione interna di entropia non è estensiva*.

Per concludere osserviamo che la verifica che l'entropia è una grandezza di stato è possibile considerando il caso in cui $\delta_i S = 0$ ¹², infatti in tal caso

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

¹²Come vedremo per i processi reversibili $\delta_i S = 0$.

ed è possibile verificare che la grandezza $\delta Q/T$ calcolata su processi diversi dà lo stesso risultato, ciò che conferisce a $\delta Q/T$ la caratteristica di una grandezza di stato (attenzione con l'ipotesi $\delta_i S = 0$). Questo permette di dire che esiste una grandezza di stato, che abbiamo chiamato entropia S , tale che per i processi con $\delta_i S = 0$ si calcola come $\delta Q/T$.

1.11 Tipi di processi (o trasformazioni)

Come abbiamo detto la termostatica si occupa, oltre della descrizione degli stati di equilibrio, anche dello studio di particolari trasformazioni o processi termodinamici tra stati di equilibrio. Vediamo ora alcune caratteristiche dei possibili processi, abbiamo illustrato dei processi irreversibili, limitatamente al caso dei sistemi isolati, nella discussione del secondo principio, daremo ora una caratterizzazione dei processi irreversibili in tutta generalità.

Per definizione, un processo di un *sistema isolato* è detto **reversibile** se $\Delta S^\Sigma = 0$. Mentre per un *sistema in interazione* il processo è **reversibile** se si ha

$$\Delta S^{tot} = 0, \quad \text{dove} \quad S^{tot} = S^\Sigma + S^{est}$$

ossia se la variazione dell'entropia *totale* (sistema + esterno = sistema isolato) è nulla. Di conseguenza un processo **irreversibile** è un processo per il quale

$$\Delta S^{tot} > 0.$$

Dalla parte (a) del secondo principio si deduce che per un sistema *adiabaticamente chiuso* l'entropia in un processo (ossia il passaggio da uno stato di equilibrio all'altro) non può diminuire. Abbiamo due possibilità:

1. $\Delta S^\Sigma = 0$: in questo caso l'entropia degli stati di equilibrio iniziale e finale è uguale,
2. $\Delta S^\Sigma > 0$: in questo caso l'entropia dello stato di equilibrio finale è maggiore dell'entropia dello stato di equilibrio iniziale.

La seconda possibilità è caratteristica di un processo *irreversibile*. È però indispensabile e di fondamentale importanza ricordarsi l'ipotesi di sistema adiabaticamente chiuso! Osserviamo pure che in un processo *non* adiabatico l'entropia del sistema può aumentare, restare costante ma anche diminuire (per esempio in una compressione isoterma di un gas ideale, quindi in cui $U \propto T$ resta costante, si ha $\Delta S^\Sigma < 0$).

Riassumiamo qui la relazione tra irreversibilità e variazione di entropia.

Sistema isolato	$\Delta S^\Sigma > 0 \Leftrightarrow$ processo irreversibile $\Delta S^\Sigma = 0 \Leftrightarrow$ processo reversibile
Sistema adiabaticamente chiuso	$\Delta S^\Sigma > 0 \Rightarrow$ processo irreversibile processo reversibile $\Rightarrow \Delta S^\Sigma = 0$

Ma per un sistema adiabaticamente chiuso $\Delta S^\Sigma = 0$ non implica la reversibilità del processo, infatti $\Delta S^\Sigma = 0$ implica che non vi è produzione di entropia all'interno di Σ , ma ciò non assicura ancora che $\Delta S^{tot} = \Delta S^\Sigma + \Delta S^{est} = 0$.

Osserviamo che la condizione di processo irreversibile $\Delta S^{tot} > 0$ (che per un processo infinitesimale si scrive $dS^{tot} > 0$) equivale a $\delta_i S^{tot} > 0$. Ora, vista l'equazione (1.25), possiamo **caratterizzare i processi irreversibili** come i processi per i quali almeno una delle tre condizioni seguenti sono verificate:

- *vi è produzione interna di entropia nel sistema,*
- *vi è produzione interna di entropia all'esterno,*
- *vi è una differenza di temperatura tra sistema ed esterno con uno scambio di calore (conduzione termica).*

Quindi la produzione interna di entropia $\delta_i S$ in (1.24) soddisfa:

- per un processo irreversibile $\delta_i S > 0$,
- è una condizione necessaria (ma non sufficiente) per un processo reversibile (ma se reversibile $\delta_i S = 0$).

1.12 Cicli termodinamici e macchine termiche

1.12.1 Macchine termiche e rendimento

Descriviamo prima di tutto gli aspetti fondamentali di ogni **macchina termica**. Una sostanza (= sistema) chiamato fluido operante (l'acqua nel caso della macchina a vapore) assorbe una quantità di energia Q_c nella modalità calore ad una temperatura T_c , compie un lavoro W e cede una quantità di energia Q_f nella modalità calore a una temperatura più bassa T_f , il fluido operante torna poi nel suo stato iniziale. Lo scopo di una macchina termica è di esportare, come lavoro, la maggior parte possibile dell'energia fornita Q_c .

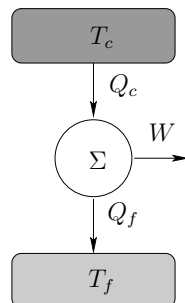


Figura 1.15: Macchina termica funzionante tra un bagno termico a temperatura T_c e uno a temperatura T_f . Sono rappresentate le energie scambiate durante un ciclo tra l'esterno ed il sistema (Σ =gas).

Il teorema del rendimento massimo stabilisce il rapporto massimo tra l'energia messa a disposizione da una macchina termica nella modalità lavoro e l'energia fornita a quest'ultima nella modalità calore.

Teorema del rendimento massimo o teorema di Carnot

Tutte le macchine termiche **reversibili** funzionanti tra un bagno termico caldo a temperatura T_c e un bagno termico freddo a temperatura T_f hanno lo stesso rendimento per qualsiasi tipo di gas e qualsiasi forma del ciclo termodinamico.

Il **rendimento** è definito da

$$\eta = \frac{-W_{\circ}}{Q_c} \quad (1.26)$$

che è il rapporto tra l'energia fornita *dalla* macchina nella modalità lavoro¹³ su di un ciclo e l'energia fornita *alla* macchina nella modalità calore sul ciclo. Nel caso delle macchine termiche reversibili vale:

$$\eta_{\text{reversibile}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} .$$

Inoltre, se il ciclo è **irreversibile** allora

$$\eta_{\text{irreversibile}} < \eta_{\text{reversibile}} \quad (1.27)$$

Dimostrazione. Dal primo principio sappiamo che

$$0 = \Delta U = W_{\circ} + Q_{\circ} \quad \Longrightarrow \quad -W_{\circ} = Q_c + Q_f$$

dal secondo principio, sappiamo che per una trasformazione **reversibile** $\delta_i S = 0$ da cui $dS = \delta Q/T$, dove è importante osservare che T è la temperatura del bagno termico caldo o freddo, ossia la temperatura alla quale l'energia è scambiata nella modalità calore. Quindi

$$0 = \Delta S = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \quad \Longrightarrow \quad \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$$

ora il rendimento $\eta_{\text{reversibile}}$ per il ciclo reversibile vale

$$\eta_{\text{reversibile}} = \frac{-W_{\circ}}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1 .$$

Se il ciclo è **irreversibile** allora $\delta_i S > 0$ e quindi

$$0 = \Delta S = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + \underbrace{\Delta_i S}_{=I}$$

dove $I > 0$ poiché la produzione interna di entropia è positiva. Quindi

$$\frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c} - I \frac{T_f}{Q_c}$$

da cui

$$\eta_{\text{irreversibile}} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \underbrace{I \frac{T_f}{Q_c}}_{>0} < \eta_{\text{reversibile}} .$$

¹³Osserviamo che la macchina fornisce anche energia nella modalità calore data da Q_f .

Questo risultato lo si interpreta dicendo che nel caso irreversibile, per ottenere lo stesso lavoro W_{\circ} è necessario prelevare più energia dal bagno termico caldo ($Q_c^{irr} > Q_c^{rev}$).

Il teorema di Carnot, in accordo con i risultati sperimentali, ha quindi come conseguenza che *un ciclo termodinamico il cui **unico** risultato è quello di trasformare in lavoro il calore estratto da un bagno termico di temperatura uniforme è impossibile*¹⁴. Questo risultato storicamente è noto come l'**enunciato di Kelvin del secondo principio della termodinamica**.

Osserviamo che è possibile invertire il ciclo della macchina termica, in tal caso la macchina è detta **pompa di calore**¹⁵: si fornisce energia nella modalità lavoro alla macchina per estrarre energia nella modalità calore dalla sorgente fredda e trasferirla, sempre nella modalità calore, ad una sorgente calda¹⁶ (vedi figura 1.16).

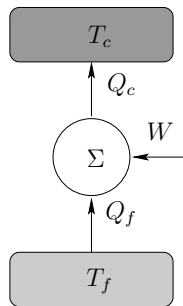


Figura 1.16: Pompa di calore funzionante tra una sorgente di calore a temperatura T_c e una a temperatura T_f con l'apporto di lavoro W .

Sperimentalmente si osserva che per sottrarre energia alla sorgente fredda e conferirla alla sorgente calda (sempre nella modalità calore) è necessario un lavoro: quindi *un ciclo termodinamico il cui **unico** risultato è quello di trasferire energia nella modalità calore da un corpo ad una temperatura data a un corpo ad una temperatura più elevata è impossibile*. Questo risultato storicamente è noto come l'**enunciato di Clausius del secondo principio della termodinamica**.

1.12.2 Alcuni cicli

Il **ciclo di Carnot** è il ciclo termodinamico con *due trasformazioni isoterme e due trasformazioni adiabatiche*, come rappresentato nella figura 1.17. Il gas, supposto ideale, subisce le seguenti trasformazioni:

1. ①→②: compressione isoterma alla temperatura T_f ,

¹⁴In tal caso si avrebbe $\eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c}{Q_c} = 1$

¹⁵Anche chiamata macchina frigorifera.

¹⁶Qui parliamo di sorgente di calore piuttosto che di bagno termico, poiché le temperature non rimangono costanti.

2. ②→③: compressione adiabatica (che porta dalla temperatura T_f a T_c),
3. ③→④: espansione isoterma alla temperatura T_c ,
4. ④→①: espansione adiabatica (che porta dalla temperatura T_c a T_f).

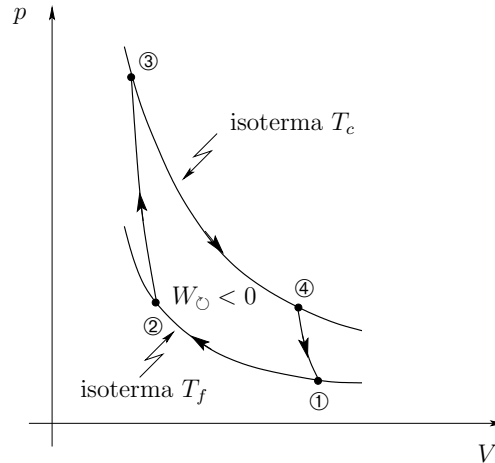


Figura 1.17: Il ciclo di Carnot è composto da due isoterme e due adiabatiche.

In questo caso si ha una macchina termica, se invece il ciclo è invertito si ha una pompa di calore.

Supponendo che il gas è ideale e il ciclo è reversibile si può calcolare facilmente (esercizio) ΔU , ΔS , Q e W per ogni singola trasformazione. Per esempio, per la trasformazione ③→④, si ha

$$\Delta U = U_4 - U_3 = Nk_B T_c - Nk_B T_c = 0 \quad , \quad Q_{3 \rightarrow 4} = -W_{3 \rightarrow 4} = Nk_B T_c \ln \frac{V_4}{V_3} > 0 .$$

Da cui, utilizzando l'equazione (1.11) valida per un'adiabatica, si ottiene

$$Q_C = Nk_B(T_c - T_f) \ln \frac{V_4}{V_3}, \quad W_C = -Nk_B(T_c - T_f) \ln \frac{V_4}{V_3}$$

e quindi il rendimento, che dà

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} .$$

Il **ciclo di Stirling** possiede due trasformazioni isoterme e due trasformazioni isocore ed è rappresentato nella figura 1.18. In questo caso il gas subisce le seguenti trasformazioni:

1. ①→②: compressione isoterma a T_f ,
2. ②→③: riscaldamento isocoro (che porta dalla temperatura T_f a T_c),
3. ③→④: espansione isoterma a T_c ,
4. ④→①: raffreddamento isocoro (che porta dalla temperatura T_c a T_f).

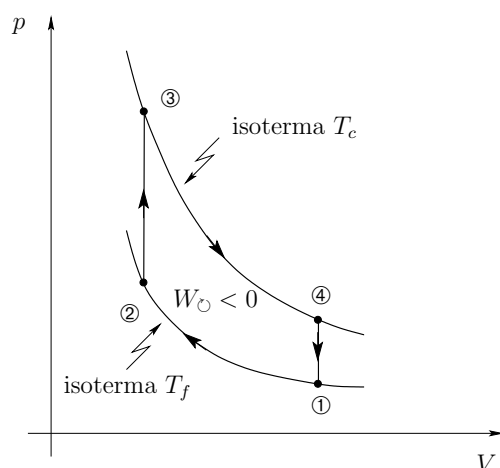


Figura 1.18: Il ciclo di Stirling è composto da due isoterme e due isocore.

In questo caso si ha una macchina termica, se invece il ciclo è invertito si ha una pompa di calore.

Per concludere un piccolo “trucco” per sapere se un ciclo corrisponde ad una macchina termica o ad una pompa di calore

percorrenza	W	tipo
antiorario	> 0	pompa di calore
orario	< 0	macchina termica

1.13 Un modello del gas reale

Abbiamo finora preso in considerazione unicamente il modello del gas ideale, in cui si pongono come ipotesi che le particelle non hanno un volume proprio e che non interagiscono tra di loro. Questo modello è un buon modello tipicamente a bassa densità, ma se quest'ultima cresce le ipotesi del modello non sono più soddisfatte, va quindi modificato qualcosa.

Van der Waals propone di modificare il modello del gas ideale tenendo conto delle seguenti osservazioni.

- Esiste una forte repulsione tra le particelle quando queste sono molto vicine (*repulsione a corta distanza*), ciò ci porta a rappresentarci le particelle del gas come delle bocce di biliardo con un certo diametro σ . *Il volume proprio delle singole particelle non è più trascurabile* e quindi il volume disponibile è minore rispetto a quello del gas ideale.
- Esiste una debole attrazione tra le particelle quando queste sono molto distanti (*attrazione a grande distanza*), ciò crea un aumento della pressione dal gas rispetto a quella del gas ideale.

Tenendo conto di queste osservazioni, si ottiene l'equazione dei gas reali, o **equazione di van der Waals**,

$$\left(p + N^2 \frac{a}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (1.28)$$

dove i coefficienti a e b dipendono dal dettaglio dell'interazione tra le particelle; in ogni caso abbiamo $a > 0$ e $b > 0$. Dove p e V sono rispettivamente la pressione e il volume del gas senza interazione (gas ideale).

Con l'ipotesi di particelle come bocce da biliardo di diametro σ allora il volume inaccessibile ad ogni particella è

$$b = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 = 4 \left(\frac{4}{3}\pi(\sigma/2)^3\right) = 4 \cdot \text{volume di una particella} \quad (1.29)$$

Infatti, l'interazione coinvolge due particelle e quindi il volume inaccessibile da ogni particella va diviso per due, vedi figura 1.19. Quindi per N particelle il volume disponibile diventa $(V - Nb)$.

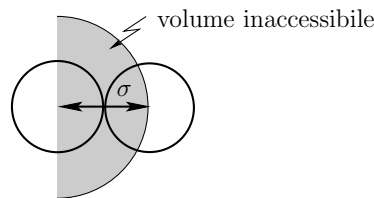


Figura 1.19: Volume inaccessibile per una particella di raggio $\sigma/2$.

L'attrazione a grande distanza viene considerata grazie all'aggiunta di un contributo supplementare alla pressione. Per ogni singola particella tale contributo è proporzionale alla somma delle forze esercitate da ciascuna altra particella; considerando che ogni singola interazione è proporzionale alla densità di particelle (quindi $F \propto \rho$), si ha che alla pressione occorre aggiungere una correzione

$$\text{correzione} \propto \sum F \propto \rho^2 = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \quad \implies \quad \text{correzione} = a \frac{N^2}{V^2} .$$

Per il parametro a consideriamo un modello in cui le particelle subiscono un'attrazione (= forza) a lunga distanza alla quale è associata un'energia potenziale come raffigurata nella figura 1.20 (modello di Sutherland), questa è una buona approssimazione dell'interazione tra molecole in cui l'energia potenziale ha l'andamento riportato in figura 1.20 (modello di Lennard-Jones).

La caratteristica essenziale dell'interazione tra le particelle è di avere una parte fortemente repulsiva (forza repulsiva=energia potenziale positiva=orbite nello spazio delle fasi che non possono passare per $r = 0$) quando la distanza r tra le particelle è piccola, ciò al fine di evitare che le particelle collidano su se stesse. Al contrario, a media-grande distanza è necessario avere un'interazione attrattiva (forza attrattiva=energia potenziale

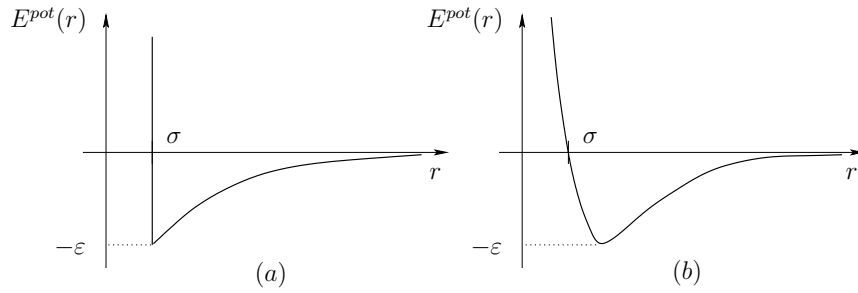


Figura 1.20: (a) Energia potenziale (r è la distanza tra le particelle) d'interazione tra due molecole con il modello di Sutherland e (b) con il modello Lennard-Jones.

negativa=orbite chiuse (periodiche) nello spazio delle fasi per valori negativi dell'energia), ciò al fine di evitare l'esplosione del sistema.

Nel primo caso (modello di Sutherland) si dimostra che, nel caso di *alte temperature e densità non troppo elevate* ($-\varepsilon$ corrisponde al minimo dell'energia potenziale d'interazione)

$$a = \frac{2}{3}\pi\sigma^3\varepsilon > 0. \quad (1.30)$$

È interessante rappresentare nel diagramma pV le isoterme per l'equazione di van der Waals (vedi figura 1.21), e confrontarla con il caso del gas ideale, in cui sappiamo che le isoterme sono rami di iperbole (vedi figura 1.5).

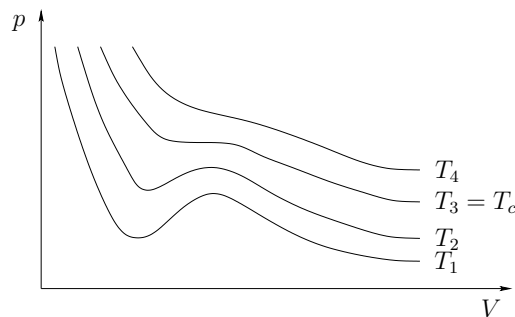


Figura 1.21: Isotherme nel diagramma pV per il gas reale (equazione di van der Waals).

Si notano due zone in cui il comportamento è differente.

- Se $T > T_c$, in particolare se $T \gg T_c$, allora il gas reale si riduce approssimativamente al gas ideale. La curva è approssimativamente un ramo di iperbole.
- Se $T < T_c$ abbiamo una curva completamente diversa da un'iperbole, importante è osservare subito che esistono delle zone in cui all'aumentare del volume aumenta anche la pressione (sono gli intervalli per i quali p è una funzione crescente di V). In queste zone la legge (1.14) ci dà un valore *negativo* della compressibilità isoterma ($dV > 0 \Leftrightarrow dp > 0$): $\kappa_T < 0$. Questa condizione non rappresenta un comportamento possibile del gas e quindi queste parti del diagramma pV sono “non fisiche”. Ciò

nonostante, come vedremo nella prossima sezione, questo *comportamento anomalo della compressibilità isoterma* è legato ad una *transizione di fase*.

- Per $T = T_c$ la curva nel diagramma pV ha una piccolissima zona in cui il grafico è orizzontale, ciò corrisponde al fatto che, in quel punto una piccolissima variazione del volume ($dV > 0$) non comporta una variazione della pressione ($dp = 0$), e dalla legge (1.14), possiamo vedere che in quella piccolissima zona

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \implies \kappa_T = \infty$$

si ha quindi una compressibilità isoterma infinita, anche in questo caso il *comportamento anomalo della compressibilità isoterma* è il segno di una *transizione di fase* (vedi sezione 1.14).

1.14 Transizioni di fase

1.14.1 Generalità

Come prima cosa dobbiamo definire cosa è una fase per un sistema termodinamico. Prima di dare la definizione ecco alcuni esempi: un liquido omogeneo (che non deve essere per forza chimicamente puro) è costituito da una sola fase, un sistema composto da acqua e vapore o una soluzione satura di sale in acqua con eccesso di sale solido sono esempi di sistemi termodinamici composti da due fasi. Una **fase** di un sistema termodinamico è quindi un *sottosistema omogeneo*. Nello studio delle transizioni di fase un sistema termodinamico Σ è composto da diversi sottosistemi $\Sigma = \Sigma_1 \cup \dots \cup \Sigma_f$, dove ogni sottosistema Σ_i rappresenta una fase. Nell'esempio acqua e vapore abbiamo $\Sigma = \Sigma_{\text{acqua}} \cup \Sigma_{\text{vapore}}$.

Diremo che la **fase** è **aperta** (o, in modo equivalente, che il sottosistema è aperto) se può scambiare materia con il resto del sistema. *Qui di seguito consideriamo unicamente il caso di sistemi chiusi le cui fasi sono aperte.*

Se per diversi valori delle variabili intensive (tipicamente T e p) di un sistema omogeneo, quest'ultimo può presentarsi in fasi differenti, è possibile osservare il passaggio da una fase all'altra modificando il valore dei parametri *intensivi*. In questo caso diremo che si ha una **transizione di fase**. Il caso più semplice è quello in cui il sistema è composto una sola componente chimica, per esempio H_2O . In questo caso abbiamo tre fasi: la *fase solida* (ghiaccio), la *fase liquida* (acqua) e la *fase gassosa* (vapore acqueo). La terminologia per i diversi cambiamenti di fase è riassunta nella figura 1.22.

Osserviamo che esistono anche delle transizioni di fase che non coinvolgono un cambiamento da liquido a solido e gassoso, infatti molte sostanze pure possono esistere in fase solida con *differenti strutture cristalline*. Per esempio il ferro ha la seguente transizione di fase in cui, pur presentandosi sempre nella fase solida, cambia la struttura cristallina

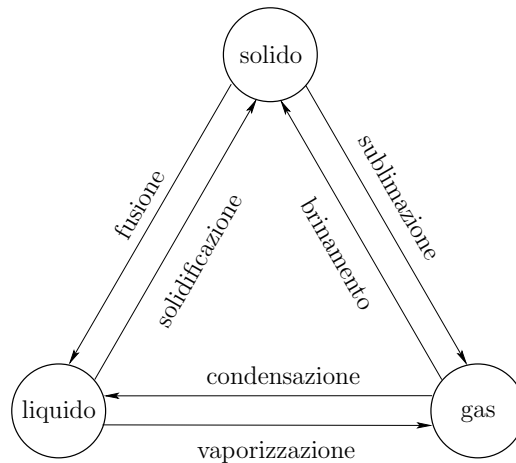


Figura 1.22: Terminologia per i diversi cambiamenti di fase per un sistema composto da una sola componente chimica che possiede le fasi solida, liquida e gassosa.

(vedi figura 1.23):

cubica centrata $\xrightarrow{1183[K]}$ cubica a facce centrate

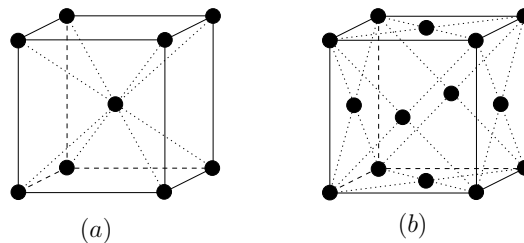


Figura 1.23: Strutture cristalline: (a) cubica centrata, (b) cubica a facce centrate. In ogni punto si trova un atomo (di ferro nel caso discusso qui).

Citiamo ancora, come esempio di transizione di fase, quella del ferro da una fase detta *paramagnetica*, in cui non esibisce alcuna proprietà magnetica a livello macroscopico, alla fase *ferromagnetica*, in cui invece si osservano delle proprietà magnetiche macroscopiche. Questa transizione avviene diminuendo la temperatura al di sotto di $1043[K]$.

Vediamo quindi che i possibili stati della materia (ossia le differenti fasi) non possono essere riassunte semplicemente in solido, liquido e gassoso, ma la situazione è ben più complessa. Ciò nonostante queste tre fasi sono di particolare importanza ed è per questo motivo che in questa sezione ci occuperemo delle transizioni tra queste fasi.

1.14.2 Equilibrio tra fasi: la regola delle fasi

Un concetto utile nella descrizione di una fase è quello di *gradi di libertà della fase* (notato ν), esso è definito come il numero di variabili che è necessario fissare per descrivere completamente la fase, ciò non è nient'altro che il numero di osservabili che

descrivono lo stato della fase.

Si ha la regola seguente: *In una fase aperta, i gradi di libertà ν sono $(2 + r)$, dove r è il numero di componenti chimiche, inoltre almeno una delle variabili deve essere estensiva.*

Esempio. Per una fase aperta composta da r componenti chimiche, lo stato può essere descritto da (U, V, N_1, \dots, N_r) e quindi $\nu = 2 + r$. Potremmo anche descrivere lo stato con (T, p, N_1, \dots, N_r) .

Osserviamo che se la fase fosse chiusa allora $\nu = 2 + (r - 1)$ poiché le r variabili N_i non sono indipendenti visto che $N_1 + \dots + N_r = N$ è fissato (= condizione di fase chiusa).

Se consideriamo un sistema all'*equilibrio* composto da f fasi aperte e in cui abbiamo r componenti chimiche, allora il *numero di variabili intensive indipendenti* è dato dalla **regola delle fasi di Gibbs**:

$$\nu_{\text{intensive}} = r - f + 2 \quad (1.31)$$

Esempi.

- Liquido omogeneo ($f = 1$) composto da un costituente chimico ($r = 1$): $\nu_{\text{intensive}} = 2$. Possiamo scegliere in modo indipendente le variabili (T, p) .
- Sistema composto da acqua e ghiaccio ($f = 2, r = 1$): $\nu_{\text{intensive}} = 1$. Possiamo scegliere arbitrariamente solo la temperatura, la pressione sarà allora determinata da una relazione $p = p(T)$.
- Sistema composto da acqua, ghiaccio e vapore acqueo ($f = 3, r = 1$): $\nu_{\text{intensive}} = 0$. Non è possibile scegliere liberamente le variabili, le tre fasi possono coesistere unicamente per determinati valori di p e T : si parla di **punto triplo** (vedi figura 1.25).

1.14.3 Calore latente di trasformazione

Nella sezione 1.8.3 abbiamo trattato il caso in cui un trasferimento di energia al sistema nella modalità calore comporta un aumento di temperatura. Un'altra possibilità nel caso di questo trasferimento di energia dall'esterno al sistema è quello che porta ad una transizione di fase, per esempio solido \rightarrow liquido.

Empiricamente si trova che per trasformare una data massa da una fase all'altra è necessario trasferire una quantità di calore proporzionale a tale massa:

$$Q \propto m$$

e quindi per una trasformazione piccolissima, introducendo una costante di proporzionalità, possiamo scrivere

$$\delta Q = \mathcal{L} dm \quad (1.32)$$

dove \mathcal{L} è chiamato *calore latente di trasformazione*.

Osserviamo che durante una transizione di fase, che avviene a pressione e temperatura costante e accompagnata da un calore latente di trasformazione, il calore specifico a pressione costante ha un comportamento anomalo, infatti da (1.16) (con $x = p$) e (1.32) abbiamo

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{m dT} = \frac{\mathcal{L} dm}{m dT} = \infty$$

poiché $\mathcal{L} \neq 0$ e $dT = 0$.

Come abbiamo già accennato per il gas di van der Waals un comportamento anomalo dei coefficienti termodinamici è caratteristico delle transizioni di fase.

Se consideriamo due fasi aperte α e β in equilibrio parziale di temperatura e pressione, costituite da una sola componente chimica, allora la regola delle fasi ci dà $\nu_{\text{intensive}} = 1$ ciò vuole dire che la pressione è una funzione della temperatura $p = p(T)$. Se rappresentiamo in un diagramma pT questa funzione, allora il calore latente di trasformazione \mathcal{L} è legato alla pendenza del grafico $p(T)$ che descrive la coesistenza delle fasi α e β .

L'equazione che lega la pendenza $\frac{dp}{dT}$ ad \mathcal{L} è nota come **equazione di Clausius-Clapeyron** che afferma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\mathcal{L}_{\alpha \rightarrow \beta}}{1/\rho_\beta - 1/\rho_\alpha} \quad (1.33)$$

dove $\mathcal{L}_{\alpha \rightarrow \beta}$ è il calore latente di trasformazione nella transizione $\alpha \rightarrow \beta$ e ρ_α, ρ_β le densità delle due fasi.

L'equazione di Clausius-Clapeyron ci permette per esempio di stabilire, una volta conosciuta la pendenza $\frac{dp}{dT}$ la relazione tra il segno di $\mathcal{L}_{\alpha \rightarrow \beta}$ e di $\rho_\alpha - \rho_\beta$. Per esempio nelle transizioni solido \rightarrow liquido, liquido \rightarrow gas e solido \rightarrow gas, si ha $\mathcal{L} > 0$ che equivale a dire che per la transizione di fase è necessario fornire energia al sistema ($Q > 0$); quindi se si osserva una pendenza positiva se ne può concludere che

$$\rho_{\text{solido}} > \rho_{\text{liquido}} > \rho_{\text{gas}} ,$$

vedi figura 1.25 (a).

1.14.4 Transizioni di fase s, ℓ, g e modello di van der Waals

In questa sezione analizzeremo le transizioni per un sistema costituito da una sola componente chimica e che possiede le fasi solida, liquida e gassosa. Osserviamo che le transizioni di fase considerate qui avvengono a *temperatura e pressione costante*.

Per lo studio di queste transizioni di fase è particolarmente utile conoscere la relazione tra p, T e V poiché gli stati di equilibrio possibili si situano su una superficie bidimensionale nello spazio tridimensionale con assi (p, T, V) ; possiamo proiettare questa superficie sui piani $p-T$ o $p-V$ e in tal caso otteniamo i **diagrammi di fase** detti **diagramma pT** e **diagramma pV** , vedi figura 1.24.

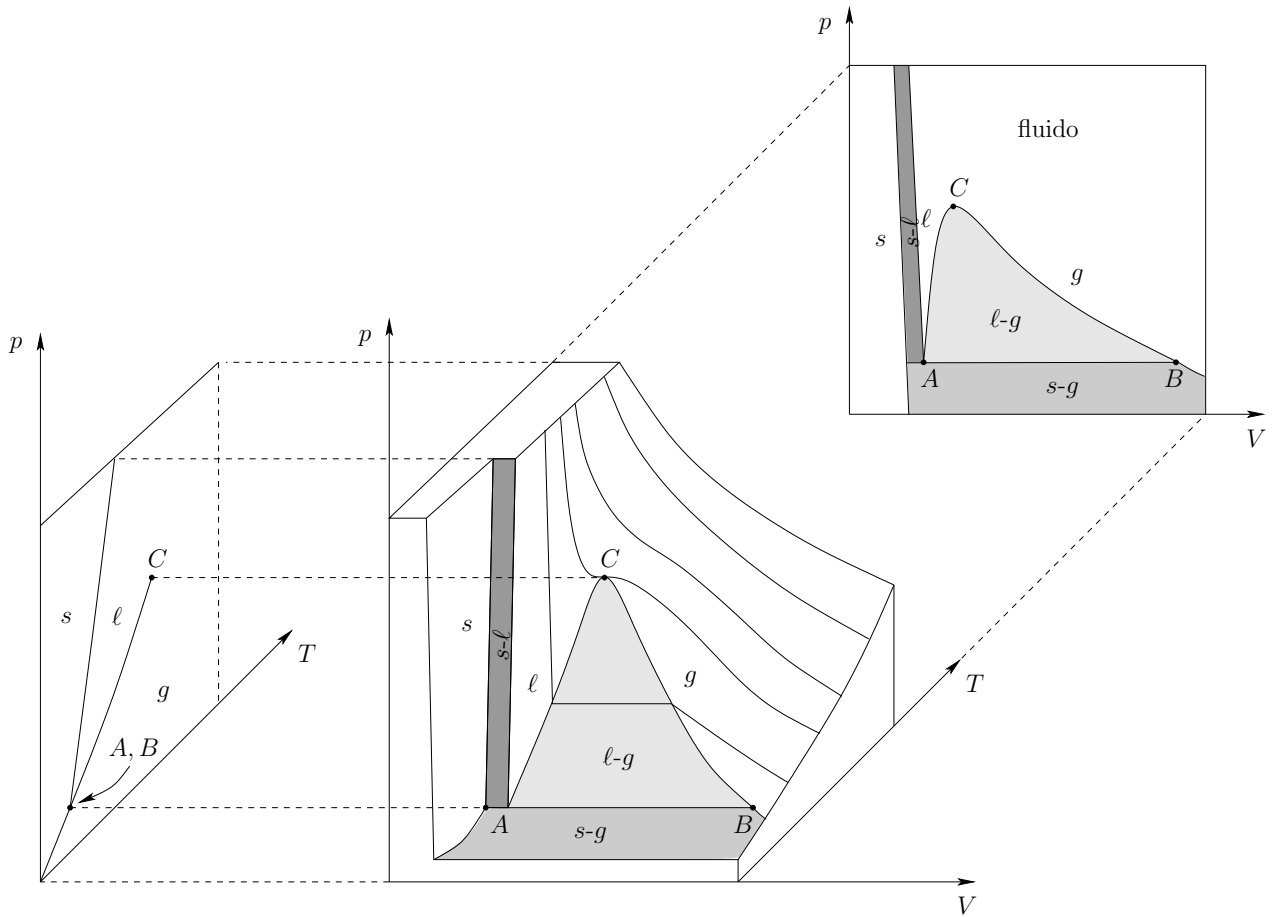


Figura 1.24: Superficie tipica per un sistema solido-liquido-gassoso e relativi diagrammi pT e pV . s, l, g indicano le tre fasi, sono inoltre rappresentate le zone di coesistenza tra fasi. Oltre il punto critico C le fasi l e g sono irriconoscibili e si dice semplicemente *fluido*.

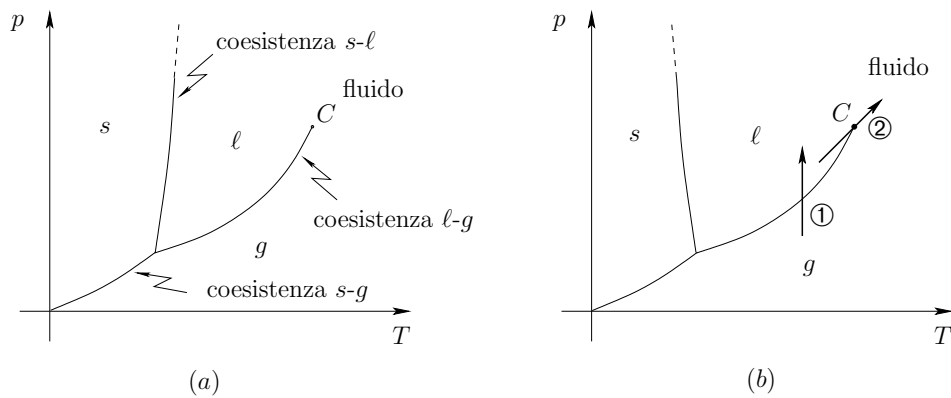


Figura 1.25: (a) Diagramma pT per il CO_2 . (b) Diagramma pT per l' H_2O (si noti la pendenza negativa della curva di coesistenza $s-l$, dovuta a $\rho_s < \rho_l$, disuguaglianza valida a pressione non troppo elevata).

Studiamo dapprima il diagramma pT , di cui riportiamo due esempi nella figura 1.25. In questo diagramma ogni punto rappresenta un possibile *stato* del sistema e ci informa, dato un valore di pressione e temperatura, in che fase si presenta la sostanza pura. Fanno

eccezione i punti sulle linee tracciate nel grafico, esse corrispondono alle linee in cui si ha coesistenza tra più fasi come si può notare dal grafico tridimensionale. Si hanno le seguenti linee di coesistenza:

- coesistenza solido–liquido: transizione di fusione/solidificazione,
- coesistenza solido–gas: transizione di sublimazione/brinamento,
- coesistenza liquido–gas: transizione di condensazione/vaporizzazione.

Inoltre all'incrocio delle tre linee di coesistenza abbiamo il **punto triplo**, in cui le tre fasi coesistono. Da notare che la linea di coesistenza liquido–gas termina nel punto C , chiamato **punto critico**. Ciò permette di passare dalla fase liquida alla fase gassosa contornando il punto critico, in questo caso non si ha nessun calore latente di trasformazione $\mathcal{L} = 0$.

Dal diagramma pT possiamo identificare due transizioni di fase qualitativamente diverse.

- La prima classe corrisponde all'attraversamento di una linea di coesistenza (per esempio ①), in cui si osserva una *discontinuità della densità*, un *calore specifico di trasformazione non nullo* e la coesistenza di due fasi: queste caratteristiche sono tipiche della **transizioni di fase dette di primo ordine**.
- La seconda classe corrisponde all'attraversamento del punto critico (per esempio ②). In questo caso avvicinandosi al punto critico si osserva un comportamento bizzarro del sistema. Seguendo la linea ② si osserva che per $T < T_c$ si ha la fase liquida omogenea e trasparente, avvicinandosi a T_c il sistema diventa sempre più opaco (si parla di *opalescenza critica*) in cui liquido e fluido non si distinguono, poi quando $T > T_c$ si ritrova la fase fluida uniforme e trasparente; al punto critico il sistema non è né nella fase liquida, né nella fase fluida, ma in una fase complessa che si crea avvicinandosi ad esso. In questa transizione di fase, a differenza della precedente, non si osserva nessuna discontinuità della densità e nessun calore specifico di trasformazione $\mathcal{L} = 0$. Inoltre non si ha una vera coesistenza delle due fasi. Queste caratteristiche sono tipiche della **transizioni di fase dette di secondo ordine (o continue)**.

Studiamo ora il diagramma pV di cui riportiamo un esempio nella figura 1.26 e ci concentriamo sulla *transizione liquido \leftrightarrow gas*.

Se $T > T_c$ allora *non si osserva alcuna transizione di fase*, le isoterme sono simili a dei rami di iperbole. Per $T = T_c$, si ha la transizione di fase descritta sopra (secondo punto), l'isoterma $T = T_c$ presenta un piccolissimo plateau, e si ha un comportamento anomalo della compressibilità isoterma: $\kappa_T = \infty$ (vedi anche discussione delle isoterme del gas di van der Waals a pagina 34).

Per $T < T_c$ si ha invece la transizione descritta sopra (primo punto), in cui si ha coesistenza delle fasi liquida e gassosa. Nel diagramma pV si osserva un caratteristico

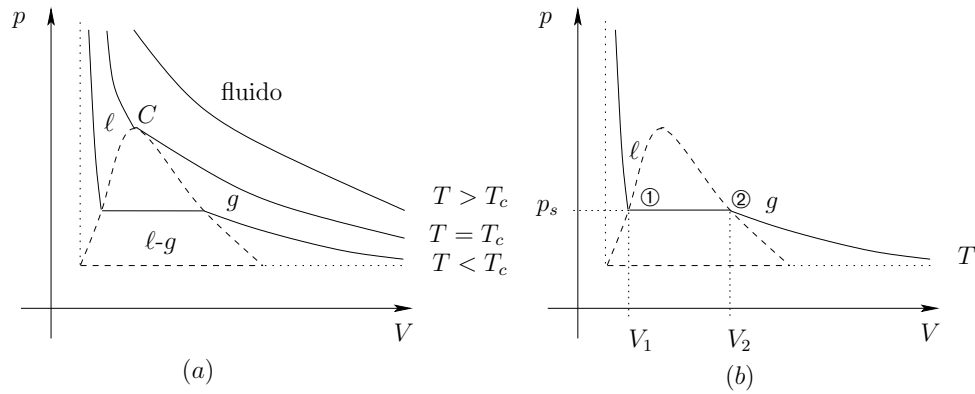


Figura 1.26: (a) Tre isoterme nel diagramma pV . (b) Isoterma nel diagramma pV per $T < T_c$, si osserva il caratteristico plateau e la zona di coesistenza delle fasi liquida e gassosa.

plateau. Tutti i punti sul plateau corrispondono ad un unico valore di temperatura e pressione, ma si distinguono per il volume (e quindi la densità); essi corrispondono alla transizione di fase.

All'estremo ① identificato con (p_s, V_1, T) ¹⁷ si ha una fase omogenea di alta densità ($\rho \propto 1/V$), inoltre diminuendo ancora il volume la pressione aumenta velocemente, segno di una debole compressibilità isoterma¹⁸: si tratta della fase liquida.

All'altro estremo ② del plateau si ha invece un'altra fase omogenea identificata con (p_s, V_2, T) con densità inferiore (poiché $V_2 > V_1$) ed una maggiore compressibilità isoterma: si tratta della fase gassosa. Nei punti intermedi coesistono entrambe le fasi.

Percorrendo l'isoterma da ① a ② si osserva l'apparizione della nuova fase gassosa assieme alla fase liquida che progressivamente scompare, le due fasi sono separate da un menisco, vedi figura 1.27.

Il comportamento appena descritto è ben rappresentato dalle isoterme del modello di van der Waals, le quali però non presentano il caratteristico plateau per $T < T_c$. Una costruzione, nota come **costruzione di Maxwell**, permette di correggere le isoterme. Data un'isoterma $T < T_c$, il plateau va posto fra i punti A e B scelti in modo tale che le aree ① e ② risultino uguali, vedi figura 1.28.

Osserviamo pure che è comunque possibile percorrere l'isoterma di van der Waals seguendo il tratto AC oppure il tratto BD . In queste situazioni si hanno delle fasi omogenee liquida, rispettivamente gassosa. Questo è però possibile solo se il processo è sufficientemente lento (per esempio una compressione del gas o un'espansione del liquido molto lenta). In tal caso il liquido non diventa gas dopo il punto A ma si trova in una fase detta **liquido**

¹⁷ p_s è chiamata *pressione di saturazione*, e dipende solo dalla temperatura T .

¹⁸La compressibilità isoterma soddisfa

$$\frac{1}{\kappa_T} \propto \frac{dp}{dV}$$

e $\frac{dp}{dV}$ è la pendenza del grafico $p(V)$.

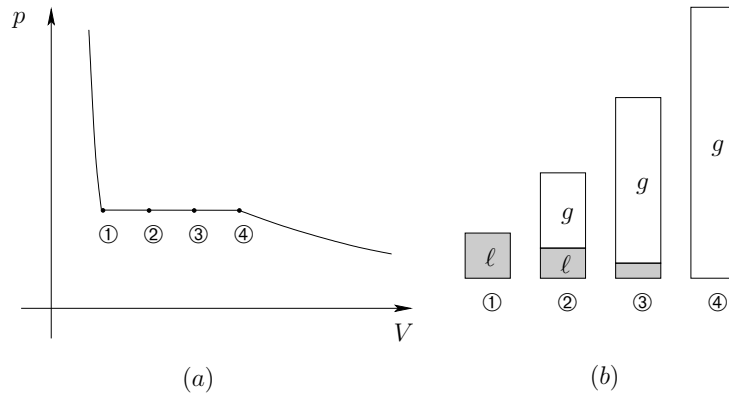


Figura 1.27: (a) Quattro punti sul plateau della transizione $\ell \rightarrow g$. (b) Composizione delle due fasi nei quattro punti del diagramma pV : il volume totale del sistema cambia con la modifica della proporzione della sostanza nelle due fasi a causa della differente densità.

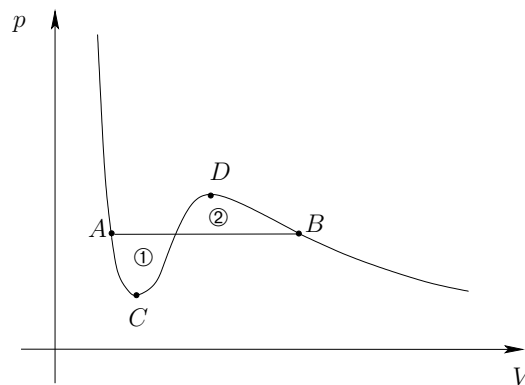


Figura 1.28: La costruzione di Maxwell permette di correggere le isoterme di van der Waals $T < T_c$. Le aree ① e ② devono essere uguali.

sottoraffreddato; mentre il gas dopo il punto B non diventa liquido ma si trova in una fase detta **gas surriscaldato**. Queste fasi sono però *metastabili*, nel senso che una perturbazione esterna del sistema (per esempio un urto del recipiente contenente la sostanza) riporta quest'ultimo in una situazione di coesistenza tra liquido e gas (un punto lungo il plateau AB).

1.15 Aspetti storici

Lo studio scientifico moderno del “calore” cominciò probabilmente con Galileo, che, utilizzando il fenomeno della dilatazione termica, costruì i primi termometri. Un passo decisivo fu in seguito fatto da Black (1728–1799) che per primo distinse il concetto di calore da quello di temperatura. Da Black, per circa un secolo, il calore fu considerato come una sostanza indistruttibile (fluido calorico), solo dopo i lavori di Rumford (1753–1814) e Davy (1778–1829) ci si rese conto dell'esistenza di una nozione più generale del calore e che dovesse obbedire ad un principio di conservazione. Ma fu solo nel 1842 che Mayer calcolò per la prima volta l'equivalenza meccanica della caloria (fino ad allora

unità di misura del calore), questi risultati furono confermati sperimentalmente da Joule e poi generalizzati da Helmholtz, che per primo formulò in modo generale il principio di conservazione dell'energia (ossia il primo principio della termodinamica). Va osservato che Helmholtz utilizzò l'espressione "die Erhaltung der Kraft" (la conservazione della forza) e ciò fino al 1847. Fu l'ingegnere scozzese Rankine (1820–1872) che per primo utilizzò la terminologia "energia" nella formulazione del primo principio.

Il principio della conservazione dell'energia era ancora sconosciuto a Carnot quando nel 1824 fu pubblicata la sua opera *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Ciò nonostante, i perfezionamenti apportati da Watt (1736–1819) alla macchina a vapore avevano permesso a Carnot di enunciare i principi essenziali per il funzionamento delle macchine termiche, e nel 1850 Clausius poté dedurre il secondo principio che consisteva nell'affermare l'impossibilità di costruire una macchina, che descrivendo un ciclo trasformi integralmente il calore in lavoro (oggi conosciuto come enunciato di Kelvin del secondo principio).

Se il primo principio ha permesso di definire il concetto di energia, il secondo principio permise a Clausius di definire, nel 1865, un nuovo concetto, quello di entropia: durante l'evoluzione di un sistema isolato l'energia conserva un valore costante e l'entropia non può che aumentare. La prima formulazione completa della teoria dei fenomeni termici, enunciata da Clausius nell'opera *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, è riassunta come segue: "Si possono esprimere i due principi fondamentali della teoria meccanica del calore nell'Universo nella seguente forma: (1) L'energia dell'Universo è costante; (2) l'entropia dell'Universo evolve per raggiungere un valore massimo."

Dopo Clausius la termodinamica vide ampliare il suo campo di applicazione molto rapidamente.

Negli ultimi due decenni dell'Ottocento, grazie all'opera di Gibbs e di Duhem, la termodinamica venne estesa alla trattazione dei fenomeni chimici, risolvendo il problema della leggi che regolano le direzioni in cui avvengono le reazioni chimiche.

Infine, alla fine del XIX, una volta conciliata l'apparente incompatibilità tra meccanica e termodinamica ad opera principalmente di Boltzmann, l'idea di render conto delle leggi fondamentali basandosi sulle considerazioni microscopiche dà vita ad un nuovo paradigma chiamato meccanica statistica.

AVOGADRO (CONTE AMEDEO DI QUAREGUA) (1776–1856). Giurista italiano interessato alle scienze naturali e autore dell'ipotesi – oggi verificata sperimentalmente – secondo la quale il numero di moli di una sostanza è proporzionale al numero di particelle che la compongono.

JULIUS ROBERT MAYER (1814–1878). Medico che si interessa alla fisica, la sua relazione lo condusse all'equivalenza tra energia meccanica e calore.

JAMES PRESCOTT JOULE (1818–1889). Fisico inglese allievo di Dalton. Oltre all'effetto che porta il suo nome ha quantificato la relazione tra lavoro e calore.

HERMANN VON HELMHOLTZ (1821–1894). Fisico e fisiologo tedesco. È il primo ad aver enunciato il principio di conservazione dell'energia – parlava della "conservazione della forza". È pure l'autore di lavori sull'idrodinamica dei vortici, ma è soprattutto conosciuto per le sue ricerche sull'udito e la vista e i suoi rapporti con la fisica.

SADI CARNOT (1796–1832). Fisico francese, è uno dei fondatori della termodinamica. Egli si interessa particolarmente alle macchine termiche e al miglioramento del loro rendimento e stabilisce il teorema che porta il suo nome.

RUDOLF CLAUSIUS (1822–1888). Fisico tedesco, è conosciuto per i suoi lavori sulla termodinamica e sulla teoria cinetica dei gas. È a lui che si deve il termine “entropia”.

KELVIN (LORD SIR WILLIAM THOMSON) (1824–1907). Fisico britannico conosciuto per le sue scoperte sulla liquefazione. Si oppose a Darwin stimando l’età del Sole – e quindi quella del sistema solare – a qualche decina di milioni d’anni, che appariva corto per spiegare l’evoluzione delle speci. Kelvin non poteva conoscere l’esistenza di un vero “combustibile” solare, l’idrogeno che, per fusione, si trasforma a poco a poco in elio.

WALTER HERMANN NERNST (1864–1941). Fisico polacco, premio Nobel per la chimica nel 1920. I suoi lavori coprono la chimica in cui scopre la formula che porta il suo nome, gli si deve la terza legge della termodinamica.

JOSIAH WILLARD GIBBS (1839–1903). Fisico americano, conosciuto per i suoi contributi essenziali nella termodinamica chimica dell’equilibrio. È uno dei padri fondatori della meccanica statistica.

JOHANNES VAN DER WAALS (1837–1923). Fisico olandese, premio Nobel 1910. È conosciuto per la sua opera intitolata *Continuità degli stati liquidi e gassosi* nella quale suppone i fluidi come composti da particelle invariabili e di dimensione finita e esercitanti le une sulle altre un’attrazione di portata finita. È pure l’autore di numerosi altri lavori in termodinamica e chimica-fisica.

BARONE JEAN-BAPTISTE-JOSEPH FOURIER (1768–1830). Matematico e fisico francese. È studiando la propagazione del calore che scopre le proprietà delle serie trigonometriche che portano il suo nome. Era prefetto dell’Isère quando pubblicò il primo testo su questo soggetto.

JOSEPH STEFAN (1835–1893). Fisico austriaco. È conosciuto per i suoi lavori sull’irraggiamento termico ma anche per le transizione di fase.

LUDWIG BOLTZMANN (1844–1906). Fisico austriaco, è uno dei più grandi sapienti della fine del XIX secolo. È uno dei padri della teoria cinetica, è a lui che si deve un’interpretazione microscopica dell’entropia. La sua opera fu fortemente criticata dai suoi contemporanei, specialmente dagli avversari del concetto di atomo e da coloro che, più generalmente, si opponevano all’utilizzazione di modelli microscopici.

Capitolo 2

Verso la fisica statistica

2.1 Introduzione

Abbiamo finora studiato la termodinamica, teoria macroscopica il cui stato è definito da poche variabili e la meccanica di un singolo punto materiale (vedi corso di prima liceo) il cui stato è definito dalla coppia (\vec{x}, \vec{p}) oppure da (\vec{x}, \vec{v}) . Questi due capitoli sono stati sviluppati in modo abbastanza separato, ma fondamentalmente un gas è un insieme di tantissimi punti materiali, le particelle che lo costituiscono. In questo capitolo vogliamo studiare le interconnessioni tra la meccanica e la termodinamica.

2.2 Dal micro al macro: il procedimento di media [2]

La meccanica, l'elettromagnetismo e la termodinamica sono tre branche parallele della fisica macroscopica. Possiamo spiegarci questa divisione naturale considerando la natura delle osservazioni macroscopiche e la loro relazione con la struttura della materia.

Da un punto di vista atomico, un campione macroscopico di materia è un agglomerato formato da un enorme numero di elettroni e di nuclei: una descrizione matematica completa dello *stato* del campione consisterebbe quindi nella determinazione della posizione e della quantità di moto relative ad ogni elettrone e ad ogni nucleo. Ciò comporta, ad esempio, che per descrivere lo stato di un litro di alcool occorrerebbero 10^{24} o 10^{25} coppie (\vec{x}, \vec{p}) ! Questo tipo di descrizione è sicuramente valido in un certo senso, ma non è evidentemente adatto per chi deve scrivere l'etichetta da incollare sulla bottiglia. Per descrivere un sistema da un punto di vista macroscopico, occorrono pochissimi parametri: infatti, passando dal *livello microscopico* (livello atomico) a quello *macroscopico*, noi attuiamo una incredibile semplificazione, riducendo drasticamente il numero delle variabili in gioco.

La ragione della semplicità delle osservazioni macroscopiche sta nei *tempi* richiesti per effettuare le misure macroscopiche: tali tempi sono infatti assai lunghi, se confrontati con quelli caratteristici dei movimenti, rapidi e complicati, degli atomi.

Una misura macroscopica di lunghezza può essere compiuta ponendo un metro di fronte all'oggetto da misurare e scattando quindi una fotografia. Il tempo della misura è determinato dal tempo di esposizione della pellicola, e si aggira sul centesimo di secondo:

ma i tempi caratteristici dei moti atomici sono dell'ordine di 10^{-15} secondi! Anche durante le misure più rapide, portate a termine in un microsecondo, gli atomi dei solidi più comuni compiono almeno dieci milioni di vibrazioni. Di conseguenza, *compiendo delle misure macroscopiche noi effettuiamo automaticamente delle medie sulle variabili atomiche, e quindi eliminiamo tali variabili dalla descrizione del sistema.* Il numero di variabili per descrivere lo stato del sistema è così ridotto dalle medie statistiche: delle 10^{24} variabili che erano in origine, ne rimangono alcune, che vengono pertanto utilizzate per la descrizione macroscopica. Possiamo dare un'idea con un semplice esempio.

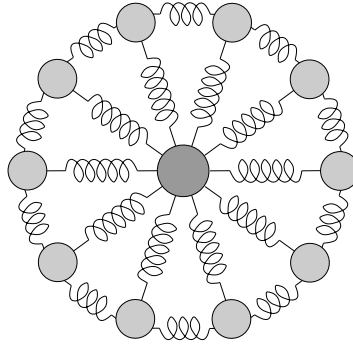


Figura 2.1: Un sistema composto da undici atomi, di cui uno pesante al centro, e dieci leggeri all'esterno.

Supponiamo di considerare un sistema macroscopico come quello rappresentato in figura 2.1, formato non da 10^{24} , ma da soli undici atomi, di cui uno, pesante, al centro, e dieci, leggeri, disposti simmetricamente intorno a quello pesante. Ciascun atomo è vincolato al proprio vicino da forze di tipo elastico, rappresentate dalle “molle” che compaiono nella figura 2.1.

I movimenti dei vari atomi sono fortemente vincolati tra loro, per cui gli atomi tendono a spostarsi con movimenti coordinati.

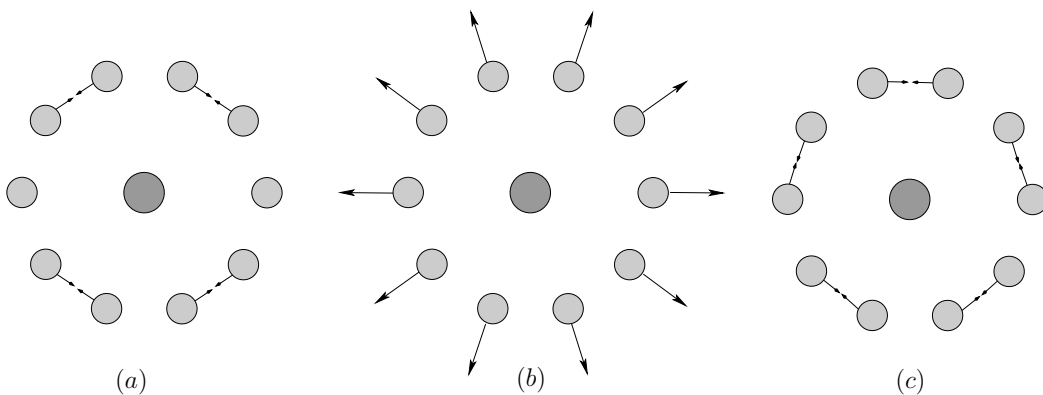


Figura 2.2: Macroscopicamente le configurazioni (a) e (c) sono uguali, benché a livello microscopico non lo sono; esse macroscopicamente si differenziano dalla configurazione (b) per un volume differente. Il volume è una variabile macroscopica.

In figura 2.2(a) due atomi rimangono fermi, mentre gli altri vibrano a coppie lungo direzioni tangenziali; in figura 2.2(b) tutti gli atomi leggeri vibrano lungo direzioni radiali; in figura 2.2(c) gli atomi leggeri contigui vibrano lungo direzioni tangenziali. Ci sono molti altri modi di movimento, ma i tre particolari che abbiamo considerato sono sufficienti per la nostra discussione.

Vogliamo comprendere qualitativamente in che modo, nelle medie statistiche, si perdono le informazioni sulle posizioni e sulle quantità di moto¹ e come mai rimangono unicamente poche variabili macroscopiche.

In un sistema macroscopico composto da undici atomi non possiamo fare una distinzione precisa tra osservazioni a livello macroscopico e a livello atomico. Tuttavia, potremo utilizzare in questo senso il nostro modello supponendo che le osservazioni macroscopiche siano delle osservazioni grossolane, che rilevano le caratteristiche essenziali, ma non i particolari. È come se le osservazioni macroscopiche fossero eseguite guardando il sistema attraverso un vetro affumicato; l'impossibilità di apprezzare i minimi particolari corrisponde qualitativamente alle medie statistiche che vengono effettuate nelle osservazioni macroscopiche reali.

Se osserviamo attraverso un vetro affumicato il movimento schematizzato in figura 2.2(a) e in figura 2.2(c), non ci sarà possibile osservare un cambiamento della forma. Il movimento di figura 2.2(b) è invece associato ad un evidente cambiamento della forma del sistema, e in definitiva è una dilatazione del suo volume: di conseguenza, il volume è un parametro valido nella descrizione macroscopica del sistema. Dei nostri tre modi di movimento microscopico degli atomi, due non sono distinguibili macroscopicamente; nel processo di media il *volume* rimane quale unica variabile per la descrizione macroscopica del sistema.

L'esempio ora discusso illustra un risultato assai generale: dalle miriadi di variabili che descrivono lo *stato microscopico* rimangono come parametri validi per una descrizione dello *stato macroscopico* unicamente un piccolo numero di variabili.

In relazione alle definizioni che abbiamo dato nel capitolo dedicato alla termodinamica possiamo dire che le grandezze geometriche sono quelle che caratterizzano lo stato macroscopico e che derivano dai procedimenti di media (ne sono esempi il volume V e il numero di particelle N). Mentre le grandezze termodinamiche sono quelle che è necessario introdurre per tradurre l'effetto della moltitudine di variabili che nei processi di media spariscono nella descrizione macroscopica, ma che hanno comunque un'importanza a livello macroscopico (ne sono esempi l'entropia S e l'energia interna U).

¹Tutte queste possibili configurazioni microscopiche equivalgono a conoscere lo stato microscopico di ogni singolo atomo.

2.3 Interpretazione microscopica di p , T ed U

Abbiamo finora studiato la termodinamica come teoria macroscopica, ossia abbiamo studiato i sistemi considerandoli come un'entità macroscopica. Vogliamo ora dare alcuni elementi microscopici in relazione al modello del gas ideale studiato nella sezione 1.4 e ampiamente utilizzato nelle illustrazioni, in cui daremo un'interpretazione microscopica alla temperatura, come pure alla relazione $U = cNk_B T$ sovente utilizzata.

2.3.1 Teoria cinetica

La pressione di un gas ideale può essere quantificata come l'insieme degli urti delle particelle contro le pareti del recipiente entro il quale il gas è confinato. Il numero di urti è talmente grande che macroscopicamente si osserva unicamente una pressione d'insieme (pressione media).

Per quantificare questa pressione, consideriamo un cubo di lato L (volume $V = L^3$), e sia N il numero di particelle contenute nel cubo. La velocità di una particella *incidente* è data da $\vec{v}_p = \vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$, relativamente ad una base ortonormata $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$ che scegliamo coincidente con i tre assi del cubo; si ha inoltre $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Vedi figura 2.3.

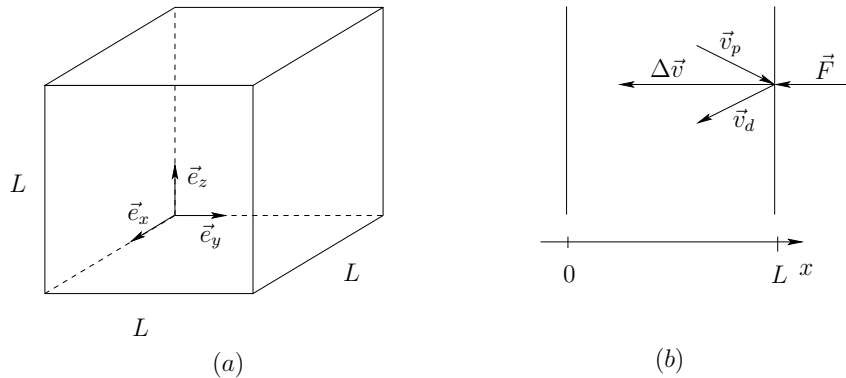


Figura 2.3: (a) Cubo di lato L in cui è contenuto il gas. (b) Cambiamento del vettore velocità $\Delta\vec{v} = \vec{v}_d - \vec{v}_p$ durante un urto elastico contro una delle pareti. La componente del vettore \vec{v}_p rispetto al vettore di base \vec{e}_x è v_x , mentre quella del vettore \vec{v}_d è $-v_x$.

Osserviamo il moto di una particella nella direzione x , ad ogni urto (supposto elastico) con la parete perpendicolare la componente v_x della velocità cambia segno $v_x \rightarrow -v_x$ (ricordiamo che $v_x > 0$), la variazione della quantità di moto vale quindi

$$\Delta p_x = (p_x)_{\text{dopo urto}} - (p_x)_{\text{prima urto}} = m(-v_x) - mv_x = -2mv_x$$

Tra due collisioni successive sulla stessa faccia la particella percorre una distanza nella direzione x di $2L$ e il tempo necessario per questo percorso è (attenzione: la velocità delle particelle nella direzione x cambia solo di segno quando si hanno gli urti)

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

e dunque la variazione della quantità di moto per la particella nell'intervallo Δt vale

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = -m \frac{v_x^2}{L}$$

ora la causa della variazione della quantità di moto è la forza \vec{F} esercitata dalla parete sulla particella, la cui componente rispetto al vettore di base \vec{e}_x è $-F_x < 0$. Utilizzando la seconda legge di Newton, possiamo scrivere

$$-F_x = -m \frac{v_x^2}{L};$$

Per la terza legge di Newton la forza esercitata dalla particella sulla parete vale $-\vec{F}$ e la sua componente rispetto al vettore \vec{e}_x vale

$$F_x = m \frac{v_x^2}{L}.$$

Se ora consideriamo le N particelle, avremo una forza esercitata *dal gas sulla parete* che vale

$$(F_x)_{tot} = \sum_{i=1}^N m \frac{(v_x)_i^2}{L} = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N (v_x)_i^2 = \frac{m}{L} N \langle v_x^2 \rangle$$

dove abbiamo utilizzato che il valore medio² di v_x^2 è dato da $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_x)_i^2$.

La pressione, data da $p = (F_x)_{tot}/L^2$, vale quindi

$$p = \frac{Nm}{V} \langle v_x^2 \rangle.$$

Ora le direzioni x , y e z sono equivalenti e quindi avremo $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ da cui³

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle \implies \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

ed infine si ha

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle \quad (2.1)$$

La pressione p è quindi direttamente proporzionale all'energia cinetica media $\langle E^{cin} \rangle$ delle particelle⁴.

L'espressione (2.1) può essere riscritta

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E^{cin} \rangle$$

che va comparata con l'equazione dei gas ideali $pV = Nk_B T$, da cui possiamo scrivere

$$\langle E^{cin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.2)$$

Questo risultato importante ci permette di dare un'interpretazione diretta alla temperatura: ***la temperatura è una misura diretta dell'energia cinetica media delle particelle di un gas ideale.***

²In generale data una grandezza fisica A , di cui si conoscono N A_i valori possibili, il valore medio (notato $\langle A \rangle$) è dato da $\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i$.

³Qui si usa il fatto che il valor medio di $A + B$ è la somma dei valori medi: $\langle A + B \rangle = \langle A \rangle + \langle B \rangle$.

⁴Attenzione si intende l'energia cinetica media di una singola particella, ma tutte le particelle hanno la stessa energia cinetica media.

2.3.2 Equipartizione dell'energia

Cominciamo con l'osservare che l'energia cinetica media totale è data da

$$\langle (E^{cin})_{tot} \rangle = N \langle E^{cin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

e per un gas ideale, ossia un gas la cui energia è puramente l'energia cinetica delle sue particelle (non vi sono contributi dovuti all'energia potenziale d'interazione tra le particelle poiché si suppone che le particelle non interagiscono tra loro), abbiamo

$$U = \langle (E^{cin})_{tot} \rangle \quad (2.3)$$

e *possiamo interpretare quindi l'energia interna di un gas ideale come l'energia dovuta all'agitazione termica delle particelle* (anche chiamata energia termica).

Un modo di interpretare fisicamente la relazione (2.2) è quello di osservare che le particelle di un gas ideale possono muoversi liberamente in tre direzioni indipendenti (le tre direzioni date dai vettori di base \vec{e}_x , \vec{e}_y e \vec{e}_z), fatto che si esprime dicendo che le particelle hanno tre *gradi di libertà*. Il numero di gradi di libertà di un PM è semplicemente il numero di variabili necessarie per descriverne l'energia meccanica⁵. Osserviamo che per una particella libera di muoversi senza subire forze interviene solo \vec{p} , poiché $E^{mec} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$.

Si può quindi dire che ogni grado di libertà "riceve", in media, un'energia pari a $\frac{1}{2} k_B T$. Si parla di *principio di equipartizione dell'energia*⁶, principio che afferma che ogni grado di libertà riceve in media la stessa energia $\frac{1}{2} k_B T$.

Per un sistema i cui microsistemi (nel caso precedente il gas composto da particelle) hanno ν gradi di libertà ogni microsistema dà un contributo all'energia del sistema pari a

$$\frac{\nu}{2} k_B T$$

e quindi per un sistema composto dal N microsistemi si avrà

$$U = \frac{\nu}{2} N k_B T \quad (2.4)$$

che è l'espressione (1.6) data per il gas ideale a condizione di identificare $c = \frac{\nu}{2}$.

Osserviamo, per concludere, che per un *solido* modellizzato come un insieme di atomi in un reticolo cristallino, e fissati elasticamente alla loro posizione di equilibrio (vedi figura 2.4), ogni atomo ha 6 gradi di libertà poiché l'energia meccanica di ogni singola particella si scrive

$$E^{mec} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + k(x^2 + y^2 + z^2).$$

⁵Per essere precisi queste variabili devono intervenire nell'espressione dell'energia meccanica come dei quadrati (per esempio p_x^2 o y^2).

⁶Questo risultato non è valido in tutta generalità, ma solo ad alta temperatura.

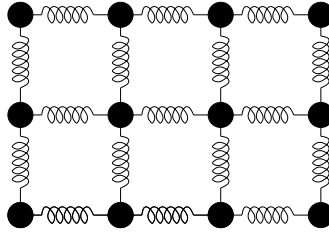


Figura 2.4: Solido modellizzato come atomi su un reticolo, ogni particella subisce una forza elastica ad opera delle particelle vicine.

Il teorema di equipartizione dell'energia ci dà quindi

$$U = 3Nk_B T. \quad (2.5)$$

Utilizzando il fatto che la contribuzione di energia cinetica vale $\langle (E^{cin})_{tot} \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T$ possiamo concludere che $U - \langle (E^{cin})_{tot} \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T$ è la contribuzione di energia potenziale media (dovuta alle forze elastiche) $\langle (E^{pot})_{tot} \rangle$ e responsabile della deformazione del reticolo cristallino. Vediamo quindi che *in questo caso l'energia interna si interpreta come una parte dovuta all'agitazione termica ed una dovuta all'energia di deformazione del cristallo.*

2.4 L'entropia di Boltzmann

In questa sezione ci occupiamo della connessione micro-macro concentrandoci sui concetti di entropia, irreversibilità e quindi le grandezze caratteristiche del secondo principio della termodinamica. Metteremo pure in luce alcuni aspetti epistemologici fondamentali per quel che riguarda l'evoluzione della fisica e in generale il modo di interpretare la Natura.

2.4.1 La termodinamica introduce la freccia del tempo [9]

Il problema dell'irreversibilità verrà qui trattato partendo dal punto di vista della fisica classica. Per formulare il problema è utile ricordare alcuni fatti familiari: una zolletta che si scioglie nel caffè, una goccia di inchiostro che diffonde nell'acqua, un bicchiere che cade per terra e si frantuma in molti pezzi; ma anche l'oscillazione di un pendolo e il movimento di una palla da biliardo sono fenomeni pertinenti in un discorso sull'irreversibilità. Tutti questi fatti possono essere considerati come rappresentativi di due diverse categorie di fenomeni: i primi tre sono fenomeni irreversibili, mentre gli altri due sono fenomeni reversibili. Per comprendere la differenza essenziale proviamo a eseguire un esperimento ideale: giriamo un film che registra i diversi eventi e poi lo proiettiamo al contrario. Nel caso dei fenomeni irreversibili, si ottengono risultati strani e assurdi; per esempio, le molecole dello zucchero sciolto nel caffè si riaggregano e riformano la zolletta integra. Al contrario, nella seconda classe di esempi il film proiettato all'inverso non mostra nessuna peculiarità e non si può distinguere da quello originale (assumendo che l'attrito sia trascurabile e quindi che l'oscillazione del pendolo e il moto delle palle non vengano smorzati). In termini fisici, *nel caso dei fenomeni reversibili le equazioni della dinamica newtoniana sono invarianti*

per inversione temporale; in altre parole, se nelle equazioni che descrivono il fenomeno si cambia il segno alla variabile che rappresenta la velocità, tenendo fisso il segno della variabile posizione, e si lascia evolvere il sistema, dopo un certo tempo il sistema ritorna allo stato iniziale. È un'osservazione relativamente semplice: se si assume che i sistemi fisici seguano la dinamica newtoniana, allora questi sono reversibili.

QUESTA INVARIANZA PER INVERSIONE TEMPORALE, CONFERISCE ALLA DINAMICA NEWTONIANA LA PROPRIETÀ DI ESSERE UNA TEORIA DETERMINISTA IN CUI PASSATO E FUTURO SONO EQUIVALENTI.

Nella realtà, a livello macroscopico, si osservano quotidianamente **fenomeni che non sono evidentemente reversibili**; tra questi i fenomeni di diffusione (il fumo di una ciminiera che si diffonde nell'aria, o l'espansione libera di un gas in un cilindro) e i fenomeni di raffreddamento spontaneo (l'acqua che si raffredda dopo che è stata tolta dal fuoco). *Tutti questi fenomeni macroscopici hanno una caratteristica in comune: l'aumento dell'entropia; obbediscono cioè al secondo principio della termodinamica⁷. Dal secondo principio della termodinamica sembra quindi emergere una direzione privilegiata del tempo, definita in tutti i processi spontanei⁸ dall'aumento dell'entropia.*

L'IRREVERSIBILITÀ, ASSOCIATA AL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA CREA UNA ROTTURA CONCETTUALE CON LA MECCANICA NEWTONIANA. INFATTI DAL SECONDO PRINCIPIO CONSEGUO CHE PASSATO E FUTURO NON SONO EQUIVALENTI, È INTRODOLTA LA FRECCIA DEL TEMPO ORIENTATA DAL PASSATO AL FUTURO. LA TERMODINAMICA RIMANE COMUNQUE UNA TEORIA SOGGETTA AL PRINCIPIO DEL DETERMINISMO.

Questi due mondi, quello newtoniano reversibile e quello irreversibile dell'esperienza macroscopica, danno origine a un grosso problema. Nella visione scientifica ottocentesca e moderna i due mondi non si possono infatti separare, in quanto gli oggetti dell'esperienza macroscopica sono costituiti da atomi, cioè da oggetti microscopici che dovrebbero obbedire alle leggi di Newton. *Si tratta quindi di conciliare la visione microscopica, e quindi reversibile, formalizzata dalle leggi della dinamica di Newton, con quella macroscopica, manifestamente irreversibile, formalizzata dal secondo principio della termodinamica.*

2.4.2 Da impossibile ad improbabile: l'introduzione delle probabilità

Il problema summenzionato tenne lungamente occupato il grande fisico austriaco Ludwig Boltzmann (1844–1906) che, tra l'altro, fece il primo, e forse più importante, tentativo

⁷Parte (b).

⁸Quindi in un sistema isolato.

per trovare una base meccanica al secondo principio. Dopo un percorso lungo e difficile, Boltzmann si rese conto che la meccanica non basta e che *per ridurre il secondo principio alla meccanica si rende necessaria l'introduzione delle probabilità*.

Per spiegare come la dinamica microscopica reversibile e quella macroscopica irreversibile vengono conciliate consideriamo l'esempio di un gas (= sistema) composto da N particelle, la cui energia è U e il cui volume è V . Il sistema è isolato.

Il gas può essere descritto *macroscopicamente*, in tal caso lo stato macroscopico ρ_{macro} è dato da

$$\rho_{\text{macro}} = (U, V, N)$$

ma lo stesso sistema può essere descritto *microscopicamente*, e in tal caso lo stato microscopico ρ_{micro} è dato da

$$\rho_{\text{micro}} = (\vec{x}_1, \vec{p}_1; \vec{x}_2, \vec{p}_2; \dots; \vec{x}_N, \vec{p}_N)$$

Introduciamo ora lo spazio delle fasi di ogni singola particella, esso sarà⁹

$$\Gamma_1 = \{(\vec{x}, \vec{p}) : \vec{x} \in \Lambda, \vec{p} \in \mathbb{R}^3\} = \Lambda \times \mathbb{R}^3$$

dove Λ è la regione accessibile (ossia in cui può trovarsi) alla particella, il cui volume è V . Lo stato ρ_{micro} è quindi un elemento di $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_1 \times \dots \times \Gamma_1$ (N volte Γ_1).

Ora, dato uno stato microscopico ρ_{micro} esso determina in modo unico uno stato macroscopico, infatti la conoscenza di tutte le coppie (\vec{x}, \vec{p}) di ogni singola particella permette di trovare (U, V, N) ¹⁰. Al contrario, dato uno stato macroscopico ρ_{macro} , **esistono diversi stati microscopici corrispondenti allo stato macroscopico dato**: quindi

1 stato microscopico \rightarrow 1 stato macroscopico

1 stato macroscopico \rightarrow **TANTI** stati microscopici = **TANTI** punti nello spazio delle fasi Γ

Dato uno stato macroscopico ρ_{macro} noteremo con $\Gamma(\rho_{\text{macro}}) \subset \Gamma$ *il sottoinsieme di Γ che contiene tutti gli stati microscopici che corrispondono allo stato macroscopico ρ_{macro}* , vedi figura 2.5.

Per *quantificare* il numero degli stati microscopici che corrispondono ad uno stato macroscopico dato utilizziamo il volume¹¹ di $\Gamma(\rho_{\text{macro}})$, notato $\Omega(\rho_{\text{macro}})$, vedi figura 2.6:

numero di stati microscopici corrispondenti allo stato macroscopico $\rho_{\text{macro}} = \Omega(\rho_{\text{macro}})$

⁹Il segno \times indica il *prodotto cartesiano* di insiemi, esso è definito nel modo seguente: siano A e B due insiemi i cui elementi sono notati con le lettere a e b , l'insieme $A \times B$ è l'insieme delle coppie (a, b) :

$$A \times B = \{(a, b) : a \in A, b \in B\}.$$

Questa definizione si generalizza a N insiemi.

¹⁰ N è chiaramente conosciuto, conosciute le posizioni delle singole particelle si determina V e conosciute le quantità di moto e la posizione si determina l'energia U via la relazione $U = \langle (E^{\text{mec}})_{\text{tot}} \rangle$.

¹¹Attenzione: questo volume è un volume nello spazio delle fasi Γ , ossia in uno spazio "astratto", non è quindi da confondere con il volume occupato dalle particelle nello spazio fisico.

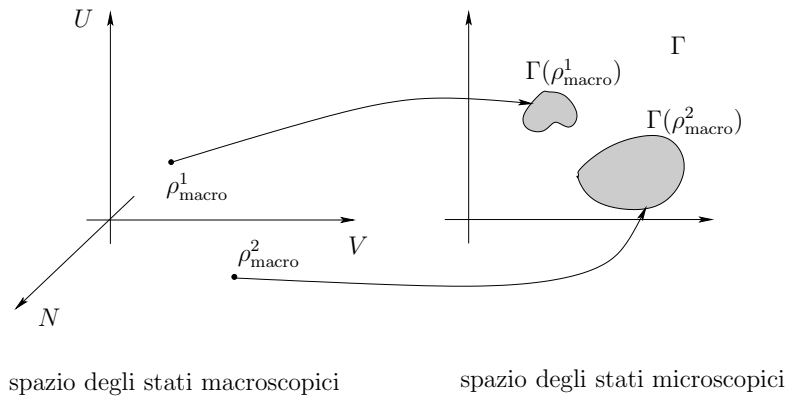


Figura 2.5: Lo spazio degli stati macroscopici per un sistema descritto dalle variabili (U, V, N) e lo spazio delle fasi Γ (o spazio degli stati microscopici). Ad ogni stato macroscopico ρ_{macro} corrispondono tanti stati microscopici ρ_{micro} , sono gli stati contenuti nelle aree ombreggiate $\Gamma(\rho_{\text{macro}})$.

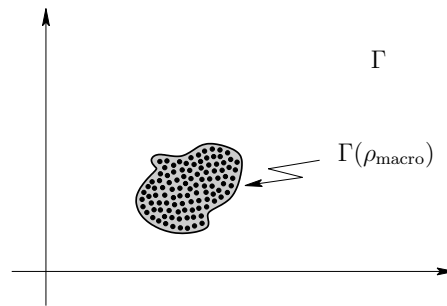


Figura 2.6: Lo spazio delle fasi Γ . Ad uno stato macroscopico ρ_{macro} corrispondono tanti stati microscopici ρ_{micro} (i puntini). L'area in grigio corrisponde al volume (qui a 2D l'area) $\Omega(\rho_{\text{macro}})$ di $\Gamma(\rho_{\text{macro}})$.

L'idea geniale di Boltzmann è di definire l'entropia di un sistema *macroscopico*, il cui stato è dato da ρ_{macro} ¹² come

$$S_B(\rho_{\text{macro}}) = k_B \ln \Omega(\rho_{\text{macro}}) \tag{2.6}$$

questa relazione è nota come **entropia di Boltzmann**.

Se definita per gli stati macroscopici all'equilibrio termodinamico, $S_B(\rho_{\text{macro}})$ coincide con l'entropia macroscopica definita in termodinamica¹³.

¹²Se lo stato macroscopico è (U, V, N) abbiamo la relazione fondamentale $S(U, V, N)$.

¹³Per essere precisi l'identificazione dell'entropia di Boltzmann coincide con l'entropia della termodinamica salvo un fattore che diventa trascurabile quando il sistema è sufficientemente grande.

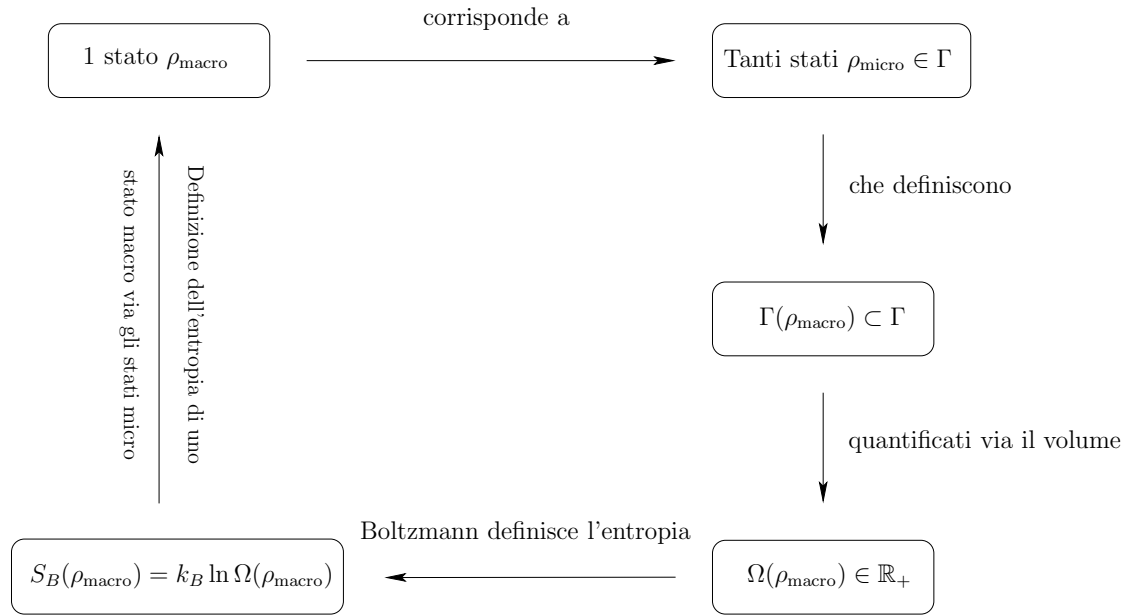


Figura 2.7: Costruzione dell'entropia di Boltzmann di uno stato macroscopico basandosi su di un'analisi microscopica.

L'ENTROPIA DI BOLTZMANN METTE IN RELAZIONE L'ENTROPIA DI UNO STATO MACROSCOPICO CON IL NUMERO DI STATI MICROSCOPICI CORRISPONDENTI ALLO STATO MACROSCOPICO IN QUESTIONE. SI HA QUINDI UNA CONNESSIONE TRA IL LIVELLO MICROSCOPICO ED IL LIVELLO MACROSCOPICO. INOLTRE, PER GLI STATI DI EQUILIBRIO L'ENTROPIA DI BOLTZMANN CORRISPONDE ALL'ENTROPIA TERMODINAMICA.

L'entropia di Boltzmann da quindi una giustificazione microscopica all'entropia termodinamica in relazione al secondo principio della termodinamica. Vediamo perché.

Guardiamo cosa accade allo spazio delle fasi Γ se il nostro gas, inizialmente contenuto nella metà sinistra (volume V_1) di un cilindro di volume $V_2 = 2V_1$, è lasciato libero di espandersi in tutto il cilindro togliendo la parete. Notiamo Λ_1 la regione in cui possono trovarsi le particelle del gas prima dell'espansione e Λ_2 quella accessibile alle particelle dopo la rimozione della parete. Come è descritto lo spazio fasi Γ prima e dopo aver tolto la parete?

$$\begin{aligned} \text{prima:} \quad & \Gamma = \underbrace{\Lambda_1 \times \mathbb{R}^3}_{=\Gamma_1} \times \dots \times \underbrace{\Lambda_1 \times \mathbb{R}^3}_{=\Gamma_1} = \Lambda_1^N \times \mathbb{R}^{3N} \\ \text{dopo:} \quad & \Gamma = \underbrace{\Lambda_2 \times \mathbb{R}^3}_{=\Gamma_1} \times \dots \times \underbrace{\Lambda_2 \times \mathbb{R}^3}_{=\Gamma_1} = \Lambda_2^N \times \mathbb{R}^{3N} \end{aligned}$$

ma Λ_2 ha un volume doppio di Λ_1 , quindi il volume nello spazio delle fasi è diventato molto più grande, di un fattore 2^N (per ogni particella è moltiplicato per 2, avendo N particelle esso è moltiplicato per 2 un numero N di volte, che da 2^N), vedi figura 2.8.

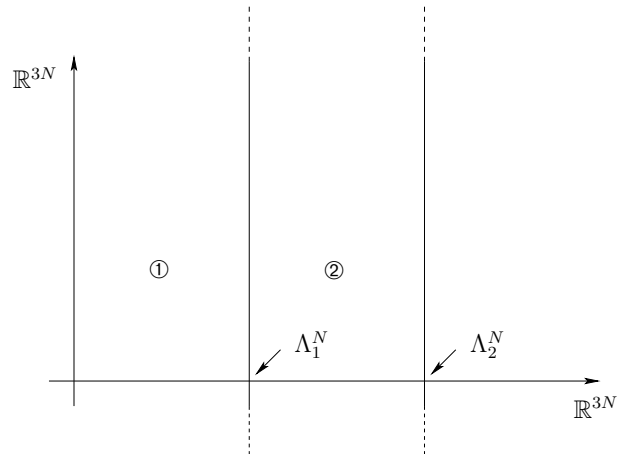


Figura 2.8: Lo spazio delle fasi Γ per un sistema di N particelle che si trovano nello spazio tridimensionale è un sottoinsieme dello spazio a $6N$ dimensioni $\mathbb{R}^{3N} \times \mathbb{R}^{3N}$, in cui mettiamo *formalmente* in verticale l'insieme delle quantità di moto $(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ ed in orizzontale l'insieme delle posizioni $(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$. I punti nella parte di sinistra (①) possono essere degli stati microscopici possibili sia prima sia dopo la rimozione della parete, mentre i punti nella parte di destra (②) possono essere degli stati microscopici possibili solo dopo la rimozione della parete.

A livello macroscopico lo stato (U, V, N) prima e dopo la rimozione della parete potrà solo differire della variabile volume, infatti essendo un sistema isolato U e N restano costanti. Lo stato macroscopico, dopo la rimozione della parete, sarà quindi caratterizzato da (U, V, N) con $V_1 \leq V \leq V_2$.

Prima della rimozione della parete abbiamo uno stato di equilibrio, macroscopicamente dato da (U, V_1, N) la cui entropia di Boltzmann (che è uguale all'entropia termodinamica) vale

$$S_B(U, V_1, N) = k_B \ln \Omega(U, V_1, N)$$

ed è massima compatibilmente con i vincoli di U e N fissati (il gas occupa tutto il volume V_1).

Boltzmann propose di utilizzare la definizione (2.6) anche per degli *stati fuori equilibrio*¹⁴.

Immediatamente dopo la rimozione della parete l'entropia di Boltzmann è sempre data da

$$S_B(U, V_1, N) = k_B \ln \Omega(U, V_1, N)$$

ma ora lo stato (U, V_1, N) non è più uno stato di equilibrio ed esso evolverà verso un nuovo stato di equilibrio. Quale sarà il nuovo stato di equilibrio?

Partendo dallo stato fuori equilibrio (U, V_1, N) il gas avrà tendenza ad espandersi e quindi la regione che occuperà passerà gradualmente da Λ_1 a Λ_2 , durante questo processo $\Omega(U, V, N)$ continuerà a crescere, fino a quando non sarà raggiunta una nuova situazione

¹⁴Attenzione questo è possibile farlo rigorosamente solo in determinate condizioni.

di equilibrio, che corrisponde ad avere il gas espanso in tutto Λ_2 . Ma se $\Omega(U, V, N)$ cresce, allora l'entropia di Boltzmann cresce, e ciò fino a raggiungere lo stato (U, V_2, N) che è lo *stato macroscopico al quale corrispondono più stati microscopici*¹⁵. **Lo stato di equilibrio finale è lo stato che massimizza l'entropia di Boltzmann.**

Abbiamo

$$\Omega(U, V_2, N) = 2^N \Omega(U, V_1, N)$$

che ci permette di calcolare la differenza di entropia di Boltzmann; otteniamo

$$\begin{aligned} \Delta S_B &= k_B \ln \Omega(U, V_2, N) - k_B \ln \Omega(U, V_1, N) = k_B \ln \frac{\Omega(U, V_2, N)}{\Omega(U, V_1, N)} \\ &= k_B \ln 2^N = N k_B \ln 2 \end{aligned}$$

Sapendo che l'entropia termodinamica e di Boltzmann coincidono negli stati iniziali e finali, e il fatto che per l'entropia termodinamica sappiamo (per un gas ideale) che $\Delta S = N k_B \ln 2$, possiamo concludere che l'entropia termodinamica dello stato di equilibrio finale è massima (ed uguale all'entropia di Boltzmann); come ci si aspetta dal secondo principio della termodinamica, parte (b).

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA, PARTE (B), PUÒ ESSERE INTERPRETATO MICROSCOPICAMENTE SULLA BASE DEL FATTO CHE LO STATO DI EQUILIBRIO MACROSCOPICO È QUELLO AL QUALE CORRISPONDE IL MAGGIOR NUMERO DI STATI MICROSCOPICI. INOLTRE, DURANTE IL PROCESSO L'ENTROPIA AUMENTA.

Ma veniamo agli aspetti probabilistici. Einstein inverte la relazione $S_B = k_B \ln \Omega$ e introduce la probabilità di osservare lo stato macroscopico (U, V, N) nel modo seguente

$$\text{Prob}(U, V, N) \propto e^{\frac{1}{k_B} S_B(U, V, N)} \quad (2.7)$$

Sapendo che **all'equilibrio** $S_B = S$, allora possiamo concludere che **lo stato più probabile** (ossia con probabilità maggiore di essere osservato), è **quello che ha entropia massima**. Vediamo quindi che il secondo principio, parte (b), che prevede che gli stati di equilibrio sono gli stati di entropia massima, si interpreta dicendo che lo stato macroscopico più probabile all'equilibrio è lo stato al quale corrisponde il maggior numero di stati microscopici.

Riprendendo l'esempio del gas che si espande diremo che lo stato più probabile è quello in cui il gas è espanso in tutto il cilindro (che è appunto lo stato di entropia massima), ciò non vuol dire che la configurazione in cui tutte le particelle rimangono nella parte sinistra del cilindro sia impossibile, ma semplicemente è una configurazione poco probabile, infatti abbiamo

$$\frac{\text{Prob}(\text{gas a sinistra})}{\text{Prob}(\text{gas a espanso})} = \frac{\Omega(U, V_1, N)}{\Omega(U, V_2, N)} = \frac{1}{2^N}$$

¹⁵Infatti per questo stato macroscopico $\Gamma(S, V_2, N) \subset \Gamma$ è quello per il quale si ha Λ_2 nella descrizione della regione occupata dal gas.

da cui

$$\text{Prob}(\text{gas a sinistra}) = \frac{1}{2^N} \text{Prob}(\text{gas a espanso})$$

ossia la probabilità che il gas resti tutto a sinistra è 2^N più piccola rispetto alla probabilità che il gas si espande in tutto il volume accessibile, se abbiamo $N = 10^{23}$ particelle allora $2^N = 2^{10^{23}}$ è grandissimo.

Se ora consideriamo il gas espanso in tutto il pistone, ossia uno stato di entropia grande (massima), e consideriamo l'evoluzione del gas verso uno stato in cui tutto il gas è a sinistra, quindi uno stato di entropia minore rispetto allo stato di partenza, vediamo che questa evoluzione è fortemente improbabile. Il principio di massima entropia nell'evoluzione di un fenomeno fisico (per un sistema isolato) è quindi a questo punto della discussione non una certezza, ma semplicemente qualcosa di fortemente probabile.

CONSIDERANDO LA PROBABILITÀ ASSOCIATA AD UNO STATO MACROSCOPICO, IL SECONDO PRINCIPIO SI INTERPRETA DICENDO CHE LO STATO MACROSCOPICO CHE SI OTTIENE ALL'EQUILIBRIO È IL PIÙ PROBABILE. INOLTRE, DURANTE UN PROCESSO SI HA UN'EVOLUZIONE DA STATI MENO PROBABILI A STATI DI GRANDE PROBABILITÀ. UN PROCESSO IRREVERSIBILE È QUINDI UN PROCESSO CHE HA UNA PICCOLISSIMA PROBABILITÀ DI ACCADERE.

Concludiamo parafrasando l'affermazione di Gibbs citata da Boltzmann nel suo libro *Lectures on gas theory II*: “***L'impossibilità di una diminuzione dell'entropia durante l'evoluzione di un sistema isolato sembra essere ridotta ad un'improbabilità***”.

Bibliografia

- [1] J.-C. Boudenot, *Histoire de la Physique et des Physiciens: de Thalètes au boson de Higgs*, Ed. Ellipses (2001)
- [2] H. Callen, *Termodinamica*, Tamburini (1972)
- [3] A. Châtelain, *Thermodynamique*, Preprint EPFL (1995)
- [4] CRM, *Formulaires et Tables: Mathématique, Physique, Chimie*, Ed. du Tricorne (1985)
- [5] C. Gruber, *Thermodynamique*, Preprint EPFL (1997)
- [6] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fondamenti di Fisica: Meccanica*, Zanichelli (2001)
- [7] K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley (1963)
- [8] J.L. Lebowitz, *Microscopic Origin of Irreversible Macroscopic Behavior*, *Physica A*, **263**, 516–527 (1999)
- [9] A. Vulpiani, *Irreversibilità: caso o caos?*, in *La freccia del tempo*, CUEN
- [10] P. Tipler, *Invito alla fisica 2*, Zanichelli (1990)
- [11] F. Rothen, *Physique générale: la physique des sciences de la nature ed de la vie*, PPUR (1999)

Indice analitico

- agitazione termica, 50
- calore, 10
 - latente di trasformazione, 37
 - specifico, 4, 17
- ciclo
 - di Carnot, 29
 - di Stirling, 30
- coefficiente
 - di dilatazione isobara, 4, 16
 - di dilatazione isoterma, 3, 16
- costante
 - dei gas ideali, 6
 - di Boltzmann, 5
- costruzione di Maxwell, 40
- diagramma
 - di fase, 37
- energia, 10
- entropia, 22
 - di Boltzmann, 54
- enunciato
 - di Clausius, 29
 - di Kelvin, 29
- equazione
 - di Clausius-Clapeyron, 37
 - di van der Waals, 32
- equilibrio
 - chimico, 21
 - meccanico, 21
 - termico, 19
 - termico e chimico, 21
 - termico e meccanico, 20
- equipartizione dell'energia, 50
- fase termodinamica, 34
- freccia del tempo, 24
- gas
 - ideale, 5
 - reale, 31
- gradi di libertà
 - in una fase, 35
 - nell'equipartizione dell'energia, 50
- grandezza
 - conservata, 6
 - estensiva, 6
 - geometrica, 18
 - scalare, 7
 - termodinamica, 18
 - vettoriale, 7
- lavoro
 - chimico, 10
 - di compressione uniforme, 12
 - meccanico, 10
- macchina termica, 27
- osservabile
 - definizione generale, 6
- parete
 - adiabatica, 19
 - diatermica, 19
 - mobile, 19
 - permeabile ad N_i , 19
- pompa di calore, 29
- potenziale chimico, 21
- primo principio
 - della termostatica, 10
 - per un processo infinitesimale, 12
- processo
 - adiabatico, 9
 - irreversibile, 23, 26
 - isobaro, 9
 - isocoro, 9

- isoentropico, 9
- isoergonico, 9
- isotermico, 9
- quasi-statico, 9
- reversibile, 26
- produzione interna di entropia, 25
- punto
 - critico, 39
 - triplo, 39
- regola delle fasi, 36
- relazione
 - di Mayer, 17
- rendimento, 28
- secondo principio
 - della termostatica, 22
 - per un processo infinitesimale, 25
- sistema
 - adiabaticamente chiuso, 22
 - chiuso, 6
 - composto, 18
 - definizione generale, 6
 - in interazione, 6
 - isolato, 6
 - semplice, 18
 - termodinamico, 1
- stati
 - di equilibrio, 8
- stato
 - definizione generale, 7
- temperatura, 19, 49
- teoria cinetica, 48
- termodinamica, 1
- transizione di fase, 34
- vincolo, 19