

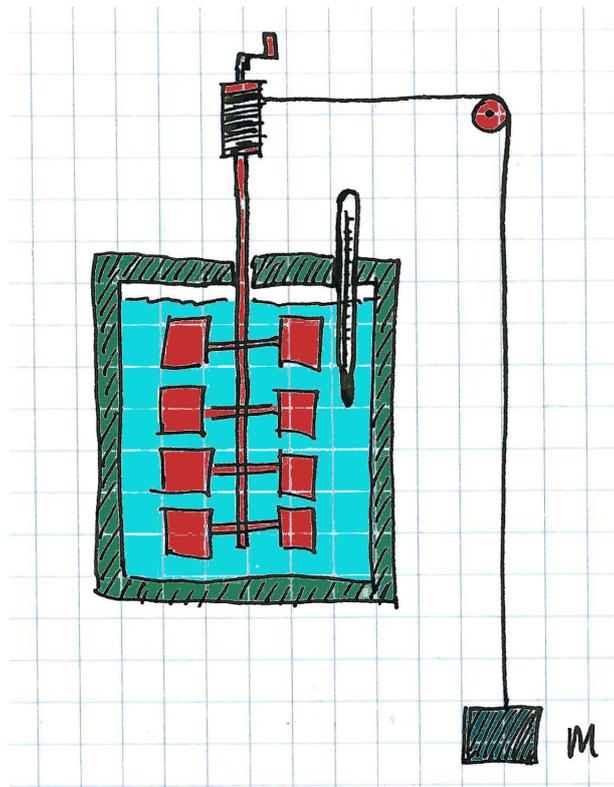
Franco Dalfovo

Dipartimento di Fisica, Università di Trento

Appunti delle lezioni di Fisica Generale I

# Termodinamica

(versione del 15 aprile 2019)





# Indice

<b>1</b>	<b>Sistemi termodinamici, equilibrio e trasformazioni</b>	<b>1</b>
1.1	Coordinate termodinamiche . . . . .	1
1.2	Equilibrio termico e temperatura . . . . .	5
1.3	Termometri . . . . .	7
1.4	Termometro a gas . . . . .	10
1.5	Gas rarefatti . . . . .	13
1.6	Equilibrio e trasformazioni . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Primo principio della termodinamica</b>	<b>19</b>
2.1	Lavoro adiabatico . . . . .	19
2.2	Energia interna . . . . .	20
2.3	Calore . . . . .	21
2.4	Il primo principio . . . . .	22
2.5	Caloria e suo equivalente meccanico . . . . .	23
2.6	Primo principio in forma differenziale . . . . .	26
2.7	Sistemi idrostatici . . . . .	27
2.8	Primo principio per un gas ideale . . . . .	29
2.9	Esempi di trasformazioni di un gas ideale . . . . .	32
2.9.1	Isoterma quasistatica . . . . .	32
2.9.2	Isobara quasistatica . . . . .	34
2.9.3	Isocora quasistatica . . . . .	35
2.9.4	Adiabatica quasistatica . . . . .	35
2.10	Trasformazioni cicliche . . . . .	37
2.11	Macchine termiche . . . . .	39
2.12	Ciclo di Carnot di un gas ideale . . . . .	41
2.13	Macchine frigorifere . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Secondo principio della termodinamica</b>	<b>45</b>
3.1	Il secondo principio (Kelvin-Planck) . . . . .	45
3.2	Il secondo principio (Clausius) . . . . .	47
3.3	Equivalenza dei due enunciati . . . . .	48
3.4	Reversibilità e irreversibilità . . . . .	50

3.5	Teorema di Carnot . . . . .	52
3.6	Temperatura assoluta . . . . .	54
3.7	Teorema di Clausius . . . . .	58
3.8	Entropia . . . . .	61
3.9	Entropia di un gas ideale . . . . .	62
3.10	Diagrammi $T$ - $S$ . . . . .	66
3.11	Entropia di un sistema isolato . . . . .	67
3.12	Entropia e energia degradata . . . . .	72
3.13	Energia libera . . . . .	73
3.14	Entalpia e calore latente . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Modelli meccanici per sistemi termodinamici</b>	<b>79</b>
4.1	Relazione tra meccanica e termodinamica . . . . .	79
4.2	Teoria cinetica dei gas . . . . .	80
4.3	Distribuzione di Maxwell-Boltzmann . . . . .	87
4.4	Gas reali: modello di van der Waals . . . . .	89
4.5	Entropia e disordine . . . . .	94
4.6	Interpretazione statistica del II principio . . . . .	99
<b>A</b>	<b>Equilibrio termico, principio zero e temperatura</b>	<b>105</b>
<b>B</b>	<b>Temperatura assoluta</b>	<b>109</b>
<b>C</b>	<b>Principi della termodinamica e funzioni di stato</b>	<b>113</b>

# Capitolo 1

## Sistemi termodinamici, equilibrio e trasformazioni

### 1.1 Coordinate termodinamiche

La termodinamica si occupa del comportamento di sistemi estesi come corpi solidi o sostanze liquide o gassose, plasmi o, più genericamente, di sistemi qualsiasi che siano identificabili come porzioni distinte dell'universo e che interagiscano con l'ambiente circostante. A differenza della descrizione puramente meccanica di un sistema, in cui l'interazione tra sistemi fisici è solitamente descritta in termini delle forze in gioco e dei movimenti che esse producono, la descrizione termodinamica include anche interazioni di natura diversa, causate dal contatto termico tra sistemi diversi e che coinvolgono scambi di calore. Generalmente le interazioni con l'ambiente, che siano meccaniche o di altra natura, producono modifiche allo stato del sistema, che chiameremo *trasformazioni termodinamiche*. L'approccio fisico allo studio delle trasformazioni deve, come sempre, basarsi sull'osservazione quantitativa dei fenomeni; questo implica la definizione di grandezze fisiche appropriate a determinare gli stati di un sistema e le loro variazioni nel tempo. Le grandezze macroscopiche che descrivono compiutamente gli stati di un sistema termodinamico le chiamiamo *coordinate termodinamiche*.

#### **Volume**

Un esempio facile di grandezza macroscopica è il volume occupato dal sistema. Possiamo esprimerlo in  $\text{m}^3$ , ma possiamo anche usare multipli o sottomultipli, come il litro che corrisponde a  $10^{-3} \text{ m}^3$ . Non servono nuovi campioni di misura.

Prendiamo un palloncino, lo gonfiamo e lo chiudiamo. Poi lo lasciamo per un po' al sole in una giornata calda e osserviamo che il suo volume aumenta, senza che vi sia alcun intervento meccanico; se invece lo mettiamo in un frigo-

rifero, il suo volume diminuisce. Ne deduciamo che una certa quantità fissata di gas, confinata in un contenitore con pareti mobili, tende a occupare volumi diversi a seconda che il gas sia freddo o caldo. La stessa cosa può accadere per corpi solidi o liquidi; come ad esempio i binari dei treni, che devono essere costruiti tenendo conto del fatto che ogni tratto di binario è un po' più lungo d'estate che d'inverno. Dunque il volume ci dà informazioni utili sullo stato di un sistema anche in processi che coinvolgono le nozioni di freddo e caldo. Per questo lo usiamo come coordinata termodinamica.

### Quantità di sostanza

Naturalmente il volume occupato da una sostanza dipende anche dalla quantità di sostanza (se soffiando più aria nel palloncino, lo gonfieremo ad un volume maggiore). Potremmo pensare di esprimere la quantità di sostanza in termini della sua massa, ma non è la cosa migliore. Anzi, fin dalle prime lezioni di meccanica newtoniana abbiamo diffidato dall'usare la massa come quantità di sostanza; benchè spesso ci sia una stretta parentela tra le due nozioni, è opportuno non identificarle.

La definizione di quantità di sostanza convenzionalmente utilizzata nel Sistema Internazionale delle unità di misura si basa sul concetto di mole. Fino al 20 maggio 2019, la definizione di mole era la seguente: *una mole è la quantità di sostanza che contiene lo stesso numero di entità elementari quanti sono gli atomi di  $^{12}\text{C}$  in 0.012 chilogrammi di  $^{12}\text{C}$* . A partire dalla stessa data, la definizione è questa: *una mole è la quantità di sostanza che contiene  $6.02214076 \times 10^{23}$  entità elementari*.

Per capire come funziona, osserviamo che:

- i)* Il  $^{12}\text{C}$  è l'isotopo del carbonio che ha massa atomica 12; in altri termini, l'unità di massa atomica è definita come 1/12 della massa di un atomo di  $^{12}\text{C}$ , libero, a riposo e nel suo stato fondamentale;
- ii)* per sostanze composte da atomi o molecole, la massa di una mole di sostanza (massa molare) misurata in grammi è numericamente uguale alla massa atomica o molecolare, espressa in unità di massa atomica. Ad esempio il silicio ha massa atomica 28.085 (basta leggerla nella tabella periodica degli elementi) e ciò significa che una mole di silicio ha massa pari a 28.085 g. Questo permette di sapere quante moli si hanno di un dato elemento o di un dato composto chimico senza dover contare le molecole;
- v)* Il numero di entità elementari in una mole è detto numero di Avogadro, si indica con il simbolo  $N_A$  ed è espresso in  $\text{mol}^{-1}$ . Esistono varie tecniche sperimentali per determinare il numero di Avogadro a partire dalla definizione di mole basata sul  $^{12}\text{C}$ . Tecniche sempre più raffinate hanno permesso di raggiungere una precisione tale da rendere conveniente l'inversione logica del problema, che consiste nell'assegnare a  $N_A$  il valore convenzionale  $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , svincolando così la definizione di mole dalla scelta di un particolare artefatto

(un pezzo di carbonio). Questo è il senso della nuova definizione;

*iii)*  $n$  moli di una sostanza contengono lo stesso numero di entità elementari di  $n$  moli di qualsiasi altra sostanza, indipendentemente dalla natura del sistema e dal tipo di entità elementari. Ad esempio, se riempiamo una vasca da piscina di palline da ping pong, possiamo esprimere la quantità di palline in moli. Giusto per dare un'idea, mentre con una mole di oro, allo stato solido, possiamo produrre una pallina di massa 197 g e raggio 1.34 cm (più piccola di una pallina da ping pong), con una mole di palline da ping pong possiamo creare un ipotetico pianeta di massa  $1.6 \times 10^{21}$  kg e raggio 1800 km circa, ma sempre di una mole si tratta;

*iv)* il concetto di mole funziona anche per sistemi composti da particelle prive di massa, come i fotoni che hanno massa a riposo nulla, e per sistemi di particelle che interagiscono tra loro in modo che la massa totale del sistema non è uguale alla somma delle masse dei costituenti, come nel caso dei neutroni e protoni in un nucleo atomico o in una stella di neutroni.

Il concetto di mole implica l'idea che le sostanze che compongono i sistemi termodinamici siano costituite da entità elementari. La natura di tali entità elementari dipende dal tipo di sistema considerato. Tuttavia, le leggi della termodinamica che introdurremo e discuteremo nel seguito non richiederanno alcuna ipotesi sulla struttura microscopica dei sistemi e sulla natura delle entità elementari. Vogliamo infatti che la nostra teoria sia più generale possibile e non richieda la conoscenza a priori del comportamento dei sistemi su scala microscopica. In altre parole, non siamo interessati a cosa fanno le singole entità elementari del sistema, ma solo alle trasformazioni che il sistema compie su scala macroscopica.

In quasi tutti i casi che verranno trattati nel seguito, la quantità di sostanza sarà considerata come un parametro del problema, essendo assegnata all'inizio e rimanendo costante durante le trasformazioni del sistema. Sistemi che non scambiano materia con l'ambiente vengono detti *sistemi chiusi*. In generale però la quantità di sostanza potrebbe variare e, in tal caso, andrebbe inclusa tra le coordinate termodinamiche.

## Pressione

Un'altra coordinata termodinamica importante è la pressione. Il concetto di pressione è ben noto, almeno a livello intuitivo, e non serve una lunga spiegazione. L'aria che ci circonda esercita su una qualsiasi superficie, e perpendicolarmente ad essa, una forza il cui modulo è dato dal prodotto della pressione atmosferica,  $P$ , per l'area della superficie. Se gonfiamo un palloncino, l'aria all'interno del palloncino ha una pressione maggiore di quella dell'aria all'esterno. L'equilibrio si ottiene quando la differenza tra pressione interna ed esterna compensa esattamente la forza elastica per unità di superficie necessaria, punto per punto, a tenere il palloncino gonfiato. Se la pressione interna

diminuisce, ad esempio mettendo il palloncino in un frigorifero, il palloncino si sgonfia un po'. Se lo mettiamo in un forno si gonfia (e scoppia).

Per rendere la cosa più quantitativa, immaginiamo di avere a disposizione una scatola cilindrica; le pareti sono rigide tranne una delle due basi circolari che invece è costituita da una membrana deformabile, inizialmente tesa e planare. Togliamo l'aria dalla scatola con una pompa, in modo che lo spazio interno rimanga vuoto; il vuoto non sarà mai perfetto, ma basta fare in modo che la pressione interna sia tanto piccola rispetto a quella atmosferica, ad esempio, da poterne trascurare l'effetto. A questo punto, osserveremo che la membrana si sarà deformata, perché l'aria spinge sul lato esterno, ma non su quello interno, ed è controbilanciata soltanto dalla forza elastica della membrana. Con un dinamometro potremmo anche misurare qual è la forza che serve per riportare la membrana nella posizione originaria, planare; il rapporto tra quella forza e l'area della membrana è, per definizione, la pressione dell'aria esterna. In pratica, abbiamo realizzato uno strumento che misura la pressione (barometro, o manometro); non è il miglior barometro che si possa avere, ma rende l'idea. Possiamo usarlo per osservare che la pressione misurata non dipende dall'orientazione della scatola: l'aria esercita la stessa pressione in tutte le direzioni. Possiamo anche immergere la scatola in gas diversi o anche in fluidi, misurandone la pressione. Oppure possiamo vedere come cambia la pressione esercitata dall'atmosfera tra un giorno e l'altro, o portando la scatola in montagna, o in fondo ad una piscina, eccetera.

In questo momento non ci interessa sapere l'origine microscopica della pressione, ci basta sapere che è definibile come una forza per unità di superficie e che esistono strumenti per misurarla. Per come è definita, non richiede nuovi campioni di misura, dato che la possiamo misurare usando le unità di forza e di lunghezza, ovvero  $\text{N/m}^2$ . L'unità di misura  $1 \text{ N/m}^2$ , è nota col nome di pascal (Pa). Altre unità di misura sono state usate in passato e talvolta vengono usate anche ai nostri tempi, come il bar, l'atmosfera (atm), o i millimetri di mercurio (mmHg).

Per capire cosa c'entrano i millimetri di mercurio con la pressione si immagini di realizzare un barometro in questo modo. Si prenda un tubo flessibile e trasparente di sezione costante  $S$ , chiuso ad un estremo e aperto all'altro. Si tenga il tubo verticale con l'estremo chiuso in basso e ci si versi dentro una certa quantità di liquido, di densità di massa  $\rho$  nota e costante. Poi si prenda la parte bassa del tubo e la si alzi in modo da formare una U, con il liquido che rimane nella parte bassa della U (a seconda del liquido questo comporta che il tubo dovrà essere adeguatamente lungo, ma supponiamo che lo sia). Il risultato dell'operazione è che il liquido si disporrà nel tubo con le sue superfici a quote diverse, più alta nel ramo chiuso della U e più bassa nel ramo aperto. Il motivo di questo dislivello è semplice: sul lato aperto il liquido è pressato dall'atmosfera che sta sopra la sua superficie, mentre sul

lato chiuso non c'è nulla, c'è il vuoto, dato che l'aria non può entrare durante la manovra di piegamento del tubo. Dunque da una parte c'è una forza pari alla pressione atmosferica  $P$  per la sezione  $S$ , dall'altra no. L'equilibrio è possibile se il liquido si dispone in modo asimmetrico, con un eccesso di liquido sul lato chiuso, in modo che la forza peso associata a quell'eccesso di liquido compensi esattamente la forza  $PS$ . Il dislivello che si crea,  $h$ , deve essere tale che  $\rho ghS = PS$ , essendo  $hS$  il volume in eccesso occupato. La condizione di equilibrio può essere scritta come  $P = \rho gh$  e, se  $\rho$  è noto, questa relazione permette di misurare la pressione atmosferica in termini di una lunghezza, cioè l'altezza della colonna di liquido necessaria a compensarla. Questa è l'idea su cui si basano i barometri come quello realizzato da Torricelli a metà del '600. Usando il mercurio come liquido per misurare la pressione atmosferica media a livello del mare in condizioni standard (quali siano le condizioni standard è stabilito da un'apposita commissione internazionale di standardizzazione!) si trova un dislivello di 760 mm. In sintesi 1 atm equivale a 760 mmHg, oppure  $1.013 \times 10^5$  Pa, oppure ancora 1.013 bar. Notiamo, di passaggio, che se usassimo l'acqua al posto del mercurio, il dislivello sarebbe di circa 10 m, e da qui si comprende il commento precedente sulla lunghezza adeguata del tubo.

## 1.2 Equilibrio termico e temperatura

I fenomeni che vogliamo studiare implicano concetti come *caldo* e *freddo*. Vogliamo renderli quantitativi e associarli ad una grandezza misurabile che chiameremo temperatura. Il punto di partenza è l'osservazione empirica delle trasformazioni che avvengono quando sistemi diversi vengono messi a contatto tra loro.

Supponiamo di avere un sistema A, costituito da una data quantità di una data sostanza, il cui stato sia individuato da un certo insieme di osservabili, come la pressione, il volume, il tipo di fase in cui si trova (liquida, gassosa, solida), la magnetizzazione, o altro. In modo analogo prepariamo un sistema B diverso, con analoghe osservabili che ne caratterizzano lo stato. I valori delle osservabili nello stato iniziale di A possono essere fissati in modo del tutto indipendente da quelle di B. Ad esempio A potrebbe essere un recipiente chiuso contenente un certo quantitativo di acqua calda, aria e vapor acqueo e il sistema B potrebbe essere un recipiente di volume variabile con dentro del gas ad una certa pressione. Ora facciamo in modo che i due sistemi siano messi a contatto. A seconda del tipo di separazione tra i due sistemi possiamo osservare situazioni diverse. Potremmo ad esempio non osservare nessun cambiamento nello stato di A e B, per *qualsiasi* loro stato iniziale. In tal caso, diremo che la parete che li separa non permette il *contatto termico*, o equivalentemente, nel

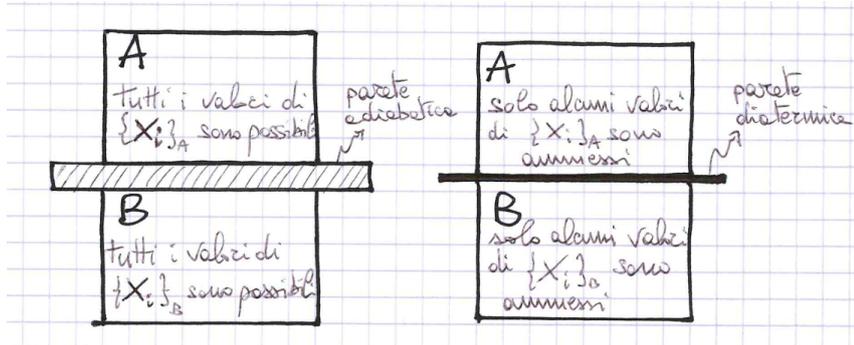


Figura 1.1: Due generici sistemi termodinamici A e B possono essere separati da pareti adiabatiche, come a sinistra, o diatermiche (conduttrici), come a destra. Nel primo caso, le grandezze macroscopiche che determinano lo stato di A all'equilibrio, genericamente indicate con  $\{X_i\}_A = X_{1A}, X_{2A}, X_{3A}$ , ecc., e quelle di B, indicate con  $\{X_i\}_B$ , possono assumere valori qualsiasi e i due insiemi di valori sono indipendenti. Diremo allora che i sistemi A e B sono *termicamente isolati*. Nel secondo caso invece, le stesse grandezze macroscopiche dei due sistemi all'equilibrio possono assumere solo valori legati tra loro da una dipendenza funzionale ben precisa, cioè esiste una funzione  $f$  che lega le coordinate di A a quelle di B nella forma  $f(\{X_i\}_A, \{X_i\}_B) = 0$ . In questo caso si dice che A e B sono in *equilibrio termico*.

linguaggio usuale, non permette lo scambio di calore; la chiameremo parete *adiabatica*.

Potremmo invece osservare un cambiamento nei valori di alcune delle osservabili di A e B nel tempo, fino a convergere verso un nuovo stato di equilibrio per A e un nuovo stato di equilibrio per B in cui le osservabili dei due sistemi assumono valori che successivamente rimangono costanti. Non solo, una volta raggiunto questo nuovo equilibrio, le osservabili di A non sono più indipendenti da quelle di B. Una modifica di qualche osservabile di A comporta una modifica di qualche osservabile di B. Se il contatto produce questa convergenza ad un nuovo stato di equilibrio a partire da stati di equilibrio iniziali arbitrari, allora diremo che la parete che separa A e B è una parete *conduttrice* (di calore) o *diatermica*. Lo stato finale di A e B lo chiamiamo stato di *equilibrio termico*. Il tempo richiesto per raggiungere l'equilibrio termico dipende da quanto la parete è conduttrice, ma la sostanza del discorso non cambia: se il contatto termico c'è, prima o poi i sistemi raggiungono l'equilibrio termico. Nell'esempio precedente, se l'acqua era calda e il gas era più freddo, dopo il contatto il gas si sarà riscaldato, aumentando il volume, l'acqua si sarà raffreddata, parte del vapore si sarà condensato, ecc., e alla fine otterremo uno stato, diverso da quello iniziale, in cui nulla più cambia. Una conseguenza del nostro ragionamento è che se due sistemi A e B vengono posti in contatto tramite una parete conduttrice e nulla cambia, allora vuol dire che i due sistemi erano già in equilibrio termico tra loro ancor prima di metterli in contatto.

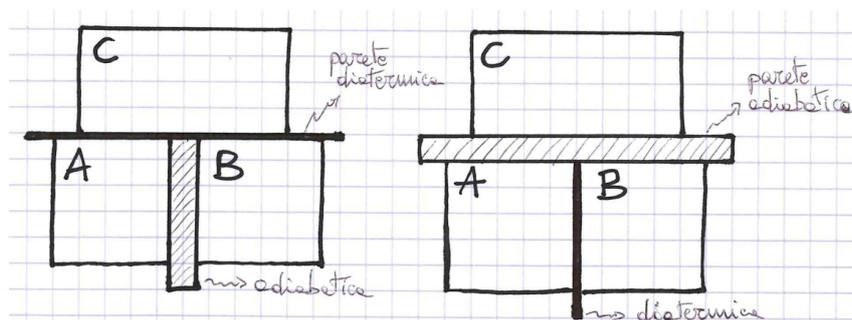


Figura 1.2: Due sistemi preparati inizialmente all'equilibrio termico con un sistema C (come a sinistra), se posti in contatto termico (come a destra) risultano in equilibrio anche tra loro. Come mostrato nell'Appendice A, una conseguenza di questa proprietà transitiva è che devono esistere delle funzioni delle coordinate termodinamiche di ciascuno di essi tali che, all'equilibrio termico, esse assumano lo stesso valore:  $\phi_1(\{X_i\}_A) = \phi_2(\{X_i\}_B) = \phi_3(\{X_i\}_C)$ . Tale valore comune lo chiamiamo temperatura. [Nota: figure simili a quelle di questo capitolo si trovano in M.W. Zemansky, *Calore e Termodinamica*, vol. 1, cap. 1 (Zanichelli, Bologna, 1991), dove lo studente può trovare discussioni più dettagliate]

A questo punto prendiamo un sistema C, diverso dai precedenti, ed eseguiamo esperimenti per vedere se l'equilibrio termico gode della proprietà transitiva. Possiamo dapprima mettere A e B separatamente a contatto con C e attendere che vi sia equilibrio tra A e C e tra B e C; poi possiamo togliere il contatto con C e mettere A e B direttamente in contatto tra loro. Le osservazioni empiriche mostrano che a quel punto non accade proprio nulla; questo implica che A e B, per il fatto di essere in equilibrio termico con C, sono anche in equilibrio termico tra loro. Dunque

due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono in equilibrio termico tra loro.

Questa proprietà transitiva, anche nota come *principio zero della termodinamica*, permette di individuare classi di sistemi tutti all'equilibrio termico tra loro. Sistemi che appartengono ad una data classe condividono una proprietà fisica che chiamiamo temperatura; per definizione, diremo che sistemi in equilibrio termico tra loro hanno la stessa temperatura (si veda l'Appendice A per una derivazioni più formale).

### 1.3 Termometri

A questo punto resta da chiarire come possiamo associare temperature diverse a classi diverse di sistemi in equilibrio termico. In altri termini, si tratta di

individuare una procedura operativa per la misura della temperatura.

Per prima cosa osserviamo che esistono classi di sistemi in equilibrio termico facilmente riproducibili; la natura ce li fornisce in abbondanza. Infatti, le sostanze comuni, composte da molecole neutre, si aggregano tipicamente in tre fasi: solida, liquida, gassosa, e queste fasi possono anche coesistere in opportune condizioni. Consideriamo ad esempio l'acqua (è una scelta molto conveniente, ma non strettamente necessaria) e cerchiamo di realizzare sistemi che contengono le diverse fasi in coesistenza. Per cominciare, prendiamo una bacinella e ci mettiamo un quantitativo arbitrario di acqua e ghiaccio puro; assieme all'acqua e al ghiaccio ci sia solo aria a pressione di una atmosfera in condizioni standard; il tutto sia tenuto in condizioni tali per cui non si osserva alcuna modifica nel tempo del contenuto di ghiaccio e di acqua. Se il sistema fosse più freddo, l'acqua gelerebbe aumentando la frazione di ghiaccio; se fosse più caldo, il ghiaccio si scioglierebbe. Si tratta quindi di trovare la giusta condizione, in termini di caldo e freddo, affinché la frazione di ghiaccio rimanga costante. Ora, il punto cruciale è il seguente. Più persone possono seguire la stessa ricetta, usando bacinelle diverse con quantità diverse di acqua, di ghiaccio e di aria; queste persone possono prendere i loro sistemi così preparati e metterli in contatto termico tra loro: ebbene, nulla accadrà al ghiaccio e all'acqua in ciascuna bacinella, tutto rimarrà invariato. Si tratta quindi di sistemi all'equilibrio termico tra loro. Una classe di sistemi di questo tipo è anche detta *punto fisso* per la scala delle temperature, in quanto si presta ad essere usato come campione a cui assegnare un valore convenzionale di temperatura. Questo caso particolare, in cui il ghiaccio puro è in equilibrio con acqua satura d'aria alla pressione di un'atmosfera, è detto *punto fisso del ghiaccio*, e gli viene attribuito il valore convenzionale 0 nella scala Celsius.

Sempre usando l'acqua, possiamo individuare un diverso punto fisso, più caldo del precedente, in questo modo: prendiamo un recipiente chiuso contenente solo acqua pura in fase liquida e gassosa (vapor d'acqua) e mettiamolo in condizioni tali che la pressione misurata del vapor d'acqua sia di un'atmosfera. Di nuovo, indipendentemente dal quantitativo di acqua, dalla forma e volume del contenitore, o di altre caratteristiche del sistema, osserveremo che tutti i sistemi preparati in questo modo sono in equilibrio termico tra di loro e li chiameremo *punto fisso del vapor d'acqua*. A questo punto fisso viene convenzionalmente assegnato valore 100 nella scala Celsius.

Un altro punto fisso si ottiene prendendo un recipiente chiuso con dentro solo acqua pura e facendo in modo che si manifestino tutte tre le fasi, ghiaccio, acqua liquida e vapor d'acqua, in coesistenza e all'equilibrio tra loro. Questo si chiama *punto triplo dell'acqua*.

Analoghi punti fissi si possono trovare con altre sostanze, ma quelli dell'acqua sono particolarmente comodi e al momento ci bastano. Naturalmente i tre punti fissi appena descritti corrispondono a tre temperature diverse. Per

verificarlo basta prendere una coppia di sistemi, inizialmente preparati in due punti fissi diversi, e metterli in contatto: le modifiche che avvengono nei sistemi a seguito del contatto ci dicono che tra loro non c'è equilibrio termico e, quindi, la loro temperatura è diversa.

Per misurare la temperatura di sistemi diversi dai punti fissi scelti come campioni ci serve qualcosa d'altro. Conviene sfruttare il fatto che le grandezze macroscopiche osservabili per due sistemi in equilibrio termico tra loro non sono indipendenti. Osserviamo ad esempio che la maggior parte dei corpi solidi o delle sostanze liquide, a pressione fissata, tendono ad occupare volumi crescenti se posti in contatto con sistemi mano a mano più caldi. Questo fenomeno, a cui abbiamo già accennato in precedenza, si chiama *dilatazione termica*. Per accentuare l'effetto possiamo scegliere corpi solidi allungati, sagomati come aste sottili, o liquidi che possono espandersi in un capillare. Prendiamo uno di questi sistemi, ad esempio un'asta metallica, e lo mettiamo all'equilibrio termico con un sistema al punto fisso del ghiaccio. Misuriamo la lunghezza dell'asta; supponiamo sia  $X_0$ . Poi prendiamo la stessa asta e la portiamo all'equilibrio termico con un sistema al punto del vapor d'acqua; la sua nuova lunghezza sia  $X_1$ , maggiore di  $X_0$ . Assumiamo per ipotesi che la lunghezza  $X$  dell'asta e la temperatura  $t$  siano direttamente proporzionali, in modo da poter scrivere

$$t = aX + b \quad (1.1)$$

con  $a$  e  $b$  costanti. La misura di  $X$  ai punti fissi della scala Celsius ci permette di scrivere

$$\begin{aligned} 0 &= aX_0 + b \\ 100 &= aX_1 + b \end{aligned} \quad (1.2)$$

da cui ricaviamo le due costanti  $a = 100/(X_1 - X_0)$  e  $b = -100X_0/(X_1 - X_0)$ . Fissare le costanti in questo modo, tramite le misure di  $X$  ai punti fissi della scala, corrisponde alla taratura del termometro. Fatto questo, la relazione (1.1) permette di misurare la temperatura  $t$  di sistemi a temperature diverse. L'asta è essa stessa un sistema termodinamico, ma qui assume il ruolo di strumento di misura della temperatura, o *termometro*. La misura di  $t$  avviene tramite la misura della grandezza  $X$  che, per questo, viene detta *caratteristica termometrica*.

Ma come facciamo ad essere sicuri che la dipendenza di  $t$  da  $X$  sia lineare? Se avessimo un solo termometro a disposizione, il cui funzionamento sia basato sulla validità della relazione (1.1), non ci sarebbe modo di verificarlo. Il problema è analogo a quello già incontrato in meccanica quando si definiva il tempo tramite gli orologi, il cui funzionamento poggiava sull'esistenza di eventi periodici. La scelta di un particolare evento periodico da usare come orologio era arbitraria, ma il confronto tra l'esito di misure con orologi diversi,

basati su diversi tipi di eventi periodici, porta ad un miglioramento progressivo dell'affidabilità degli orologi e, quindi, un miglioramento della definizione di tempo. Anche qui, in modo del tutto simile, si tratta di confrontare misure di temperatura effettuate con termometri diversi.

Questo significa, ad esempio, che possiamo prendere termometri a dilatazioni fatti di materiali solidi o liquidi diversi, in configurazioni e forme diverse, tutti tarati tramite le loro lunghezze misurate ai punti fissi del ghiaccio e del vapor d'acqua, e possiamo confrontare la temperatura che essi registrano quando li si pone a contatto termico con un altro punto fisso qualsiasi, diverso da quelli usati per la taratura, come il punto di ebollizione dell'ammoniaca, o dell'alcol etilico, oppure il punto di fusione dello zolfo, o simili. Se gli esiti delle misure formano una distribuzione stretta attorno ad un valor medio comune, ne deduciamo che per quei termometri la relazione lineare (1.1) è buona, con un margine di approssimazione dell'ordine della larghezza della distribuzione statistica delle misure. Ma possiamo anche fare di meglio: possiamo individuare altre caratteristiche termometriche di altri sistemi che possiamo usare come nuovi termometri, e confrontarli pure quelli tra loro e con quelli di prima. È la consistenza complessiva di queste misure a darci un'idea di quanto i singoli termometri sono affidabili, o non affidabili.

## 1.4 Termometro a gas

L'esempio migliore di caratteristica termometrica è la pressione di un gas tenuto in un recipiente a volume costante. Possiamo scegliere un certo gas e metterne un quantitativo generico in un'ampolla chiusa, avente pareti conduttrici (diatermiche). Supponiamo anche che l'ampolla sia dotata di un dispositivo (un manometro) che permette di misurare la pressione al suo interno. Prendiamo l'ampolla e la mettiamo a contatto termico con sistemi a temperature diverse, misurate ad esempio con termometri a dilatazione. In ciascun caso attendiamo che il gas raggiunga l'equilibrio termico e, a quel punto, misuriamo la sua pressione. Così facendo vedremo che la pressione, a volume costante, aumenta linearmente con la temperatura. L'uso dei termometri a dilatazione ci permette di determinare con una certa precisione la legge  $P = P(t)$  e testarne la linearità. Ma possiamo anche ragionare in modo opposto, cioè considerare  $P$  come una caratteristica termometrica e l'ampolla stessa come un termometro, assumendo che valga la relazione (1.1) con  $P$  al posto della generica grandezza  $X$ . Ci sbarazziamo dei termometri a dilatazione e, invece, tarriamo il nuovo termometro a gas mettendolo a contatto con i punti fissi campione, con lo stesso procedimento usato in precedenza. Una volta tarato, il termometro a gas può essere usato per determinare la temperatura di un altro sistema, diverso dai campioni. Confrontando l'esito di misure effettuate con diversi termometri

(gas diversi, quantità di gas diverse, in ampolle di forma e volumi diversi, ecc.) possiamo determinare quanto la relazione (1.1) sia affidabile e quanto buoni sono questi termometri.

In sintesi, il risultato delle misure ottenute in questo modo con i termometri a gas è questo: *i*) i termometri a gas sono generalmente più precisi dei termometri a dilatazione; *ii*) se si usano due punti fissi come nella procedura (1.2), la costante  $b$  sembra essere la stessa per tutti i termometri e, nella scala Celsius, vale all'incirca  $-273$  gradi; *iii*) le due affermazioni precedenti sono tanto più vere quanto più il gas nell'ampolla è rarefatto.

La seconda osservazione ci suggerisce la possibilità di introdurre una nuova scala di temperature, che indicheremo con  $\theta$ , che differisce dalla scala Celsius per lo spostamento dello 0 di un valore costante, indipendente dal particolare termometro a gas utilizzato, in modo che la relazione tra la nuova temperatura e la pressione sia semplificata in questo modo:

$$\theta = aP . \quad (1.3)$$

Assumendo per buona questa relazione, ci basta un solo punto fisso per determinare il valore di  $a$  per ogni specifico termometro. Potendo scegliere un punto fisso a piacere, scegliamo quello riproducibile con maggior accuratezza, che è il punto triplo dell'acqua. Per la taratura procediamo in questo modo: prendiamo una data quantità di un dato gas, lo mettiamo nell'ampolla, la chiudiamo; mettiamo l'ampolla all'equilibrio termico con un sistema predisposto al punto triplo dell'acqua; misuriamo la pressione all'interno dell'ampolla e il valore misurato lo chiamiamo  $P_3$ . Stabiliamo convenzionalmente che la temperatura del punto triplo dell'acqua sia 273.16 gradi della nuova scala (si noti che non abbiamo detto "approssimativamente 273.16", ma proprio 273.16, dove la troncatura al secondo decimale non è da intendersi un'approssimazione, ma un valore esatto, convenzionale). Con questa convenzione, la relazione (1.3) fornisce il valore  $a = 273.16/P_3$ . Una volta tarato il termometro in questo modo, prendiamo la stessa ampolla e la mettiamo a contatto con un nuovo sistema a temperatura diversa, aspettiamo che vi sia l'equilibrio e misuriamo la nuova pressione  $P$  nell'ampolla, badando di tenere costante il volume del gas. Usando di nuovo la relazione (1.3) possiamo dire che la temperatura del sistema sarà

$$\theta = 273.16 \frac{P}{P_3} . \quad (1.4)$$

Con questa ricetta possiamo realizzare termometri molto accurati. Che siano accurati lo possiamo verificare, al solito, confrontando termometri a gas diversi. Supponiamo ad esempio di aver tarato un certo numero di termometri come sopra, e di usarli per misurare la temperatura del punto del vapor d'acqua. Scopriremo che i nostri nuovi termometri danno misure di  $\theta$  molto vicine a 373 gradi, con piccole variazioni a seconda del tipo e della quantità di

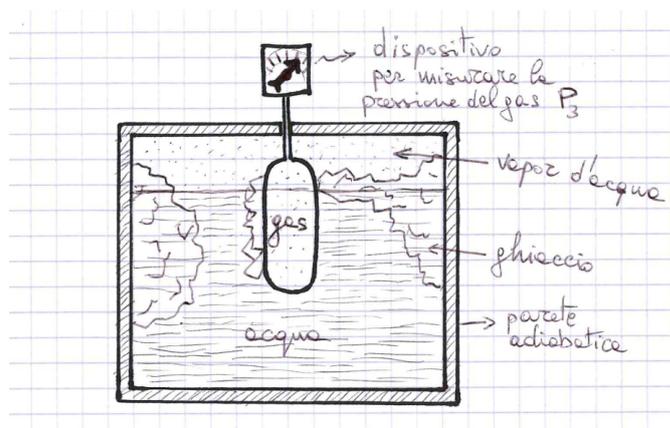


Figura 1.3: Visione schematica della taratura di un termometro a gas al punto triplo dell'acqua. Un recipiente con pareti adiabatiche contiene solo acqua pura, in condizioni tali che tutte e tre le sue fasi (liquida, solida e gassosa) siano presenti in coesistenza e all'equilibrio. Un'ampolla con pareti conduttrici contiene un gas all'equilibrio termico con l'acqua. Un dispositivo (manometro) misura la pressione del gas,  $P_3$ . Se la stessa ampolla con lo stesso gas venisse poi immersa in acqua pura al punto fisso del vapor d'acqua, il manometro segnerebbe una pressione  $P$  maggiore di  $P_3$ , in modo tale che, per definizione, il rapporto  $P/P_3$  è uguale al rapporto tra le temperature dei due punti fissi, avendo assegnato convenzionalmente la temperatura 273.16 al punto triplo, come nella relazione (1.4). Se il gas nell'ampolla è rarefatto, allora  $P_3$  sarà molto piccola e potremo usare la (1.5) per ottenere misure di  $\theta$  indipendenti dal tipo di gas.

gas utilizzato nell'ampolla. La quantità di gas nell'ampolla determina il valore di  $P_3$ . Ad esempio, se nell'ampolla abbiamo inserito dell'ossigeno molecolare,  $O_2$ , in modo da avere  $P_3$  pari a 1 atm, usando quell'ampolla per misurare la temperatura del punto del vapor d'acqua troveremmo circa 373.7 gradi. Ma se nell'ampolla avessimo messo meno ossigeno, ad esempio un decimo di quello di prima, in modo da avere  $P_3$  pari a un decimo di atmosfera, allora otterremmo 373.2 gradi, e ripetendo misure con ampolle contenenti ossigeno via via più rarefatto, ovvero  $P_3$  tendente a 0, troveremmo che le misure convergono al valore 373.15. Usando un altro tipo di gas, ad esempio azoto o idrogeno, avremmo trovato valori diversi di temperatura per lo stesso punto fisso del vapor d'acqua, a parità di  $P_3$ , ma lo stesso identico valore 373.15 nel limite  $P_3 \rightarrow 0$ . Lo stesso accadrebbe se misurassimo la temperatura di qualsiasi altro sistema, ad esempio il punto di fusione dello zolfo, o dello stagno; in tutti i casi, troveremmo che le temperature  $\theta$  ottenute con termometri a gas convergono ad un valore limite, indipendente dal tipo di gas, quando il gas nell'ampolla è rarefatto. Possiamo quindi sostituire la definizione precedente

di temperatura, con l'espressione più accurata

$$\theta = 273.16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right). \quad (1.5)$$

Da un punto di vista pratico, il limite si realizza prendendo termometri a gas in cui il gas sia sufficientemente rarefatto da ottenere misure precise entro il margine d'errore desiderato, e compatibilmente con il fatto che la misura di  $P$  richiede di avere nell'ampolla almeno il gas sufficiente per il funzionamento del manometro. Si noti che non è affatto necessario ricorrere a rarefazioni estreme; se anche nell'ampolla ci fosse un gas alla pressione di un'atmosfera ( $P_3 \sim 1 \text{ atm}$ ), l'errore che commetteremmo nella misura di  $\theta$ , rispetto alla misura con un gas rarefatto, sarebbe dell'ordine dell'uno per mille o poco più.

Ma perché abbiamo scelto il valore 273.16 per la temperatura del punto triplo dell'acqua? Avremmo potuto scegliere un qualsiasi altro valore. Il motivo è semplice: in questo modo, le temperature degli altri due punti fissi dell'acqua, il punto del ghiaccio e il punto del vapor d'acqua, si trovano rispettivamente a 273.15 e 373.15 gradi, con una differenza di 100 gradi esatti, come nella scala Celsius. Dunque, l'ampiezza del grado della nuova scala coincide con l'ampiezza del grado nella scala Celsius. E questo è molto comodo. I gradi della nuova scala li chiamiamo gradi Kelvin (K). Lo zero della scala Kelvin si trova, per definizione, a  $-273.15^\circ\text{C}$ , e il punto triplo dell'acqua si trova appena un centesimo di grado sopra il punto del ghiaccio.

## 1.5 Gas rarefatti

Le esperienze condotte con i gas rarefatti portano a concludere che la pressione di un gas in un recipiente a volume costante è direttamente proporzionale alla temperatura. Che questa sia una legge fisica o una definizione della scala termometrica dipende dal tipo di termometri che usiamo. Indipendentemente da questo, è utile osservare che analoghi esperimenti portano a concludere che il volume occupato da un gas, tenuto a pressione costante, è anch'esso direttamente proporzionale alla temperatura. Dunque

$$\begin{aligned} P &\propto \theta \quad \text{a } V \text{ costante} \\ V &\propto \theta \quad \text{a } P \text{ costante.} \end{aligned}$$

Entrambe le osservazioni sono compatibili con una relazione di questo tipo:

$$PV = \text{costante} \times \theta. \quad (1.6)$$

La costante deve essere proporzionale alla quantità di gas considerato. Per capirlo ragioniamo in questo modo. Prendiamo un gas che si trova in un recipiente a temperatura e pressione assegnate e immaginiamo di suddividere

idealmente il volume complessivo in parti. Ogni parte contribuisce al volume in modo che il volume totale è la somma dei volumi delle parti; similmente, la quantità di gas sarà la somma delle quantità di gas in ciascuna parte. Grandezze che seguono questa regola vengono dette *estensive*. Al contrario, la temperatura e la pressione sono grandezze che possono essere misurate localmente e hanno lo stesso valore nella singole parti del sistema complessivo. Per questo motivo vengono dette grandezze *intensive*. È facile convincersi che il prodotto di una grandezza estensiva per una grandezza intensiva, come il membro di sinistra dell'equazione precedente, è estensivo, e che i due membri di un'equazione devono essere dello stesso tipo, o entrambi estensivi o entrambi intensivi. Dunque, a destra dell'uguale la temperatura deve essere moltiplicata per una grandezza estensiva, e la relazione (1.6) può essere scritta nella forma

$$\boxed{PV = nR\theta} , \quad (1.7)$$

dove  $n$  è il numero di moli di gas e  $R$  è una costante che, se il gas è rarefatto, è indipendente sia dal tipo di gas che dalla sua quantità. La costante  $R$  è detta *costante universale dei gas*. Il suo valore può essere determinato facilmente ricorrendo alla scala dei termometri a gas. Infatti, se prendiamo  $n$  moli di gas in un volume  $V$  assegnato, mettiamo il gas a contatto termico con un sistema al punto triplo dell'acqua a temperatura 273.16 K, e misuriamo la sua pressione  $P_3$ , possiamo scrivere

$$R = \frac{1}{273.16 \text{ K}} \frac{P_3 V}{n} , \quad (1.8)$$

La quantità  $v = V/n$  è il volume occupato da una mole di gas e si chiama *volume molare*. Inoltre, dobbiamo ricordarci che la scala dei termometri a gas richiede che il gas sia rarefatto, cioè sia  $P_3 \rightarrow 0$ . Dunque la relazione che definisce  $R$  può essere scritta più compiutamente in questo modo:

$$R = \frac{\lim_{P_3 \rightarrow 0} (Pv)_3}{273.16 \text{ K}} . \quad (1.9)$$

Si tratta quindi di misurare il prodotto della pressione e del volume molare di un gas qualsiasi all'equilibrio con il punto triplo dell'acqua nel limite in cui il gas è rarefatto. Gli esperimenti danno il seguente risultato

$$\lim_{P_3 \rightarrow 0} (Pv)_3 = 22.4144 \frac{\text{litri atm}}{\text{mol}} , \quad (1.10)$$

che corrisponde a

$$R = 0.08206 \frac{\text{litri atm}}{\text{mol K}} = 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} , \quad (1.11)$$

avendo usato la conversione 1 litri atm = 101.3 J. L'equazione (1.7) è detta equazione di stato dei gas rarefatti, o dei gas *perfetti*, o del *gas ideale*. La useremo molte volte nei prossimi capitoli.

Prima di chiudere questa parte sulla temperatura e i termometri aggiungiamo un ultimo commento riguardante il significato dello zero della scala (1.5). Come si vede dalla definizione di temperatura, un termometro a gas segnerebbe  $\theta = 0$  quando all'interno dell'ampolla la pressione del gas si annulla. In altre parole, un gas rarefatto (o ideale) che obbedisce all'equazione di stato (1.7) eserciterebbe una pressione nulla sulle pareti quando la sua temperatura vale zero nella scala dei gradi Kelvin, cioè a  $-273.15$  gradi Celsius. Tuttavia, non dobbiamo farci ingannare da questo risultato. Non si tratta dell'esito di alcun esperimento reale, dato che le sostanze fatte di atomi e molecole non esistono in forma gassosa stabile a temperature così basse; se raffreddiamo un gas, ben prima di arrivare a  $\theta = 0$ , esso liquefa, e poi il liquido si solidifica. E se anche riuscissimo a tenere una sostanza in forma gassosa in qualche stato metastabile a temperature così basse, non è affatto detto che in quella situazione il gas obbedisca ancora all'equazione di stato (1.7). Dunque, l'affermazione relativa all'annullarsi di  $P$  è una mera estrapolazione verso  $\theta = 0$  di proprietà dei gas note a temperature più alte, laddove esistono in forma di gas, appunto. Nulla possiamo dire sul comportamento delle sostanze a  $\theta = 0$ , e del significato stesso di  $\theta = 0$ , usando i termometri a gas. Per dire qualcosa di più sullo zero della scala di temperatura dovremo usare scale che non necessitano di alcuna assunzione sul comportamento di specifici sistemi fisici. Questo lo faremo dopo aver introdotto il secondo principio della termodinamica. Per il momento, i termometri a dilatazione e i termometri a gas ci bastano e avanzano.

## 1.6 Equilibrio e trasformazioni

Finora abbiamo visto esempi di grandezze che possono fungere da coordinate termodinamiche per la descrizione degli stati di un sistema macroscopico. Abbiamo parlato di volume, pressione, quantità di sostanza, e abbiamo anche definito la temperatura. Gli stati più importanti che un sistema può realizzare sono gli stati di equilibrio, che sono quelli in cui le coordinate termodinamiche non variano nel tempo. Tali stati corrispondono a punti nello spazio delle coordinate termodinamiche, nei quali un sistema può rimanere fino a quando non verrà perturbato da cause esterne. Le cause potrebbero essere di natura meccanica (un apparato meccanico mette in moto parti mobili del sistema, eseguendo lavoro tramite forze e spostamenti), di natura termica (il sistema viene posto in contatto termico con sistemi a temperatura diversa), o di natura chimica (viene indotta una reazione chimica tra le sostanze che compongono il sistema). L'*equilibrio termodinamico* richiede che vi sia equilibrio meccanico (nessuna forza esegue lavoro), equilibrio termico (l'eventuale contatto termico con altri sistemi avviene con sistemi alla stessa temperatura) e chimico (non vi

sono reazioni in atto). In queste condizioni il tempo non entra nella descrizione fisica del sistema.

Dall'osservazione della natura sappiamo che stati di equilibrio termodinamico come quelli appena definiti esistono davvero e sappiamo anche come individuare le coordinate termodinamiche necessarie a descriverli. Inoltre siamo in grado di realizzare stati di equilibrio di sistemi diversi, in modo controllato, tramite opportune procedure sperimentali.

Dato un sistema in un certo stato di equilibrio termodinamico è possibile indurre una modifica del suo stato agendo per mezzo di apparati meccanici che eseguono lavoro sul sistema, oppure tramite contatti termici con sistemi a temperatura diversa, o entrambi. In tal caso, i valori delle coordinate termodinamiche del sistema saranno modificati. Il processo in cui il sistema cambia i valori delle sue coordinate lo chiamiamo *trasformazione termodinamica*. Una trasformazione termodinamica può concludersi con un nuovo stato di equilibrio. In tal caso parliamo di trasformazioni termodinamiche tra stati di equilibrio, e il nostro scopo qui sarà quello di dedurre dalla natura le leggi generali che regolano tali trasformazioni.

È importante sottolineare il fatto che, mentre gli stati di equilibrio iniziale e finale di una trasformazione possono essere descritti da due punti nello spazio delle coordinate termodinamiche, non è detto che la trasformazione stessa sia rappresentabile da una sequenza di punti in tale spazio. Per farlo dovremmo infatti essere nella condizione, almeno idealmente, di misurare i valori di ciascuna coordinata in ogni istante, mentre la trasformazione avviene. Ciò non è generalmente possibile. Ad esempio, se un corpo, inizialmente ad una temperatura assegnata, viene posto a contatto con un corpo a temperatura più alta, durante il processo di riscaldamento può trovarsi in una situazione in cui la sua temperatura non è uniforme e dunque, non è descrivibile tramite un unico valore numerico. In modo analogo, se un gas viene lasciato libero di espandersi in un volume grande a partire da un volume iniziale piccolo, il valore del volume effettivamente occupato dal gas durante l'espansione non è misurabile, e la pressione che esercita sulle pareti non è la stessa ovunque. In tali casi, assegnati i punti iniziale A e finale B di una trasformazione nello spazio delle coordinate, non è possibile tracciare una curva continua che li colleghi e che rappresenti la trasformazione. L'unico modo per farlo consiste nel realizzare una trasformazione che avvenga in modo tale che in ogni istante il sistema si trovi infinitamente vicino ad uno stato di equilibrio. In tal caso è possibile, almeno in linea di principio, misurare i valori delle coordinate e ricostruire l'intera trasformazione come una sequenza temporale rappresentata da una curva continua tra i punti A e B. Trasformazioni di questo tipo si chiamano *trasformazioni quasistatiche*.

Una trasformazione quasistatica può essere ottenuta, in buona approssimazione, con opportuni accorgimenti. Ad esempio, se il sistema interagisce con

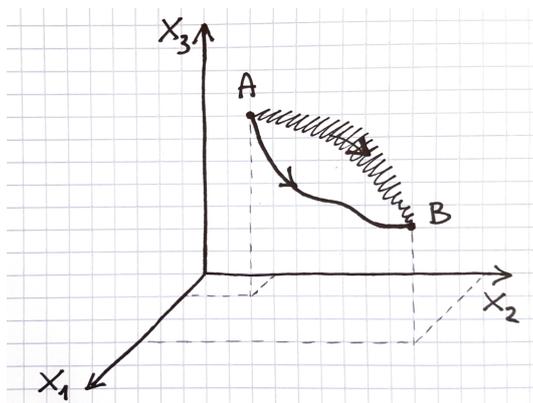


Figura 1.4: In un sistema termodinamico, i cui stati di equilibrio sono determinati dai valori delle coordinate  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ , due stati di equilibrio A e B possono essere connessi da trasformazioni quasistatiche o non quasistatiche. Una trasformazione quasistatica è rappresentata da una linea continua lungo la quale i valori delle coordinate sono noti istante per istante. Al contrario, se la trasformazione non è quasistatica, una o più coordinate non sono misurabili durante l'evoluzione del sistema e, dunque, non è possibile tracciare una curva continua; per rendere l'idea in modo grafico, una trasformazione di questo tipo può essere rappresentata da un tratto ondulato, come in questa figura, o da una linea tratteggiata.

l'esterno tramite apparati meccanici, occorre spostare le parti mobili in modo lento, abbastanza lento da poter determinare istante per istante il volume occupato dal sistema, e in modo che la pressione sia anch'essa ben definita e uniforme. Scale di tempi tipiche con cui confrontarsi per stabilire se un movimento è lento possono essere la velocità di propagazione di onde di pressione (suono), o i tempi tipici associati ai fenomeni di turbolenza in un fluido, ecc.; trasformazioni lente rispetto a queste scale temporali saranno in buona approssimazione quasistatiche. Se il sistema interagisce con l'esterno tramite contatti termici con altri corpi, occorrerà evitare che vi siano differenze di temperatura significative tra le varie parti del sistema e, quindi, occorrerà mettere il sistema a contatto con corpi che hanno temperature variabili, a partire dalla temperatura iniziale fino alla temperatura finale, in modo da essere quasi in equilibrio termico con il sistema istante per istante, così che il riscaldamento avvenga gradualmente, garantendo che la temperatura del sistema sia sempre uniforme.

Come abbiamo già detto, le trasformazioni quasistatiche sono rappresentabili con curve continue nello spazio delle coordinate termodinamiche. Ad esempio, se il sistema è costituito da una certa quantità di gas rarefatto, che viene fatto espandere lentamente da un volume iniziale  $V_A$  a un volume finale  $V_B$ , tenendo il gas a contatto termico con un ambiente a temperatura costante  $\theta$  (un termostato), allora la curva che rappresenta la trasformazione isoterma quasistatica è un ramo di iperbole nel piano  $P$ - $V$ . Infatti, per un gas rarefatto (gas ideale) le coordinate termodinamiche sufficienti a descrivere il sistema

sono  $P$ ,  $V$  e  $\theta$ , ed esse sono legate tra loro dall'equazione di stato  $PV = nR\theta$ . Dunque, in una trasformazione isoterma,  $P$  e  $V$  sono legate dalla relazione  $PV = \text{costante}$ .

I principi che descriveremo nel seguito varranno per tutte le trasformazioni termodinamiche, che siano quasistatiche o meno.

## Capitolo 2

# Primo principio della termodinamica

### 2.1 Lavoro adiabatico

Consideriamo le trasformazioni che avvengono in sistemi termicamente isolati. Per realizzarle basta confinare il sistema in un recipiente con pareti che non permettano il contatto termico con l'esterno (pareti adiabatiche) durante la trasformazione. In tali sistemi, una trasformazione può essere indotta da dispositivi meccanici che eseguono del lavoro sul sistema. Per il principio di azione e reazione, il sistema esegue sugli apparati un lavoro uguale e contrario. Chiamiamo lavoro adiabatico,  $W_{\text{ad}}$ , il lavoro eseguito dal sistema in una di queste trasformazioni adiabatiche tra due stati di equilibrio A e B, che possiamo misurare in Joule (J). Prendiamo un sistema che sia realizzabile in laboratorio e di cui possiamo controllare con precisione gli stati iniziale e finale, ed eseguiamo diversi tipi di trasformazione, con dispositivi meccanici diversi.

Ad esempio, possiamo immaginare un recipiente con pareti adiabatiche pieno d'acqua. Prendiamo l'acqua ad una temperatura iniziale  $\theta_A$  e utilizziamo dispositivi meccanici per portarla ad una temperatura  $\theta_B$ . In un caso il dispositivo potrebbe essere un insieme di palette, fatte girare da una forza esterna, che muovendosi nel fluido ne innalzano la temperatura per effetto dell'attrito viscoso. In un altro caso il dispositivo potrebbe essere una coppia di superfici scabre immerse nel fluido che vengono sfregate l'una contro l'altra da una forza esterna, in modo da alzare la temperatura dell'acqua per effetto dell'attrito radente. Oppure, potremmo utilizzare una dinamo per convertire il lavoro meccanico eseguito da una forza esterna in una corrente elettrica, che viene fatta fluire in una resistenza immersa nell'acqua, che a sua volta dissipa energia per effetto Joule. In tutti questi casi anche parte dell'apparato meccanico fa parte del sistema termodinamico, assieme all'acqua, ed è in contatto termico con l'acqua, ma facciamo in modo di escludere ogni contatto termico

con l'esterno del recipiente e di avere sempre gli stessi stati iniziali e finali. Nell'esperimento ci curiamo di misurare, di volta in volta, il lavoro eseguito dalla forza esterna. Il risultato dell'esperimento sarà che il lavoro non dipende dal tipo di dispositivo utilizzato.

Tutti gli esperimenti di questo tipo, compiuti su sistemi diversi e con diverse trasformazioni adiabatiche, entro i margini della precisione sperimentale, mostrano che

se si compiono trasformazioni di un sistema termodinamico da uno stato di equilibrio A ad uno stato di equilibrio B usando solo processi adiabatici, il lavoro eseguito è lo stesso indipendentemente dal tipo di dispositivo utilizzato in ciascuna trasformazione.

In altri termini, per un dato sistema termodinamico, il lavoro  $W_{\text{ad}}$  dipende solo dalle coordinate degli stati di equilibrio A e B.

## 2.2 Energia interna

L'esito degli esperimenti sui lavori adiabatici ci permette di definire una nuova funzione delle coordinate termodinamiche di un sistema,  $U$ , tale che la sua variazione tra gli stati A a B (ovvero il valore finale di  $U$  meno quello iniziale), sia uguale a  $-W_{\text{ad}}$ , per definizione:

$$\boxed{\Delta U \equiv -W_{\text{ad}}}. \quad (2.1)$$

La situazione è formalmente analoga al caso della meccanica newtoniana applicata al moto di una particella soggetta ad una forza conservativa. In quel caso, per definizione di forza conservativa, il lavoro eseguito dalla forza per portare la particella da A a B è indipendente dalla traiettoria percorsa e il suo valore dipende solo dalle coordinate dei punti iniziale e finale. Anche allora avevamo introdotto una funzione delle coordinate (spaziali), detta energia potenziale, tale che la sua differenza tra A e B è il lavoro eseguito dalla forza, preso con il segno meno. Qui, al posto della traiettoria nello spazio reale abbiamo una trasformazione nello spazio delle coordinate termodinamiche, e al posto del lavoro di una forza conservativa abbiamo il lavoro adiabatico compiuto da un sistema termodinamico. La funzione  $U$  che abbiamo introdotto in entrambi i casi ha le stesse dimensioni del lavoro e dunque si misura in Joule. Anche in questo caso possiamo assegnarle il significato di energia, anche se si tratta di un'energia diversa, a cui non attribuiamo, almeno nel contesto della termodinamica, alcun significato meccanico. La chiamiamo *energia interna* del sistema. Il segno

nella definizione è scelto convenzionalmente in modo che ad un lavoro positivo eseguito dal sistema sull'ambiente corrisponda una diminuzione di  $U$  per il sistema.

Una funzione delle coordinate termodinamiche degli stati di equilibrio è detta *funzione di stato*. In termodinamica è possibile definire diverse funzioni di stato, e l'energia interna è una di queste. Il valore di  $U$  in un dato punto dello spazio delle coordinate termodinamiche può essere ottenuto misurando il lavoro eseguito per arrivare a quello stato con una trasformazione adiabatica qualsiasi a partire da uno stato di equilibrio utilizzato come riferimento. L'arbitrarietà della scelta del stato di riferimento si riflette nel fatto che  $U$  è definita a meno di una costante additiva arbitraria. Ciò non ne pregiudica l'efficacia, dato che le leggi che vogliamo ottenere riguardano sempre trasformazioni tra stati e, quindi, differenze di energia interna e mai il suo valore assoluto.

## 2.3 Calore

Se realizziamo esperimenti simili a quelli precedenti, ma con pareti che permettono anche il contatto termico con l'ambiente esterno, osserviamo che il lavoro  $W$  eseguito dal sistema termodinamico per passare da uno stato A a uno stato B non è sempre uguale; in generale esso dipenderà dal tipo di trasformazione eseguita e sarà diverso da quello adiabatico. La differenza cruciale tra le trasformazioni adiabatiche, con lavoro  $W_{\text{ad}}$ , e le trasformazioni non adiabatiche sta nel fatto che in queste ultime viene consentito uno scambio di calore tra il sistema e l'ambiente, avendo qui utilizzato il concetto intuitivo di calore, così come viene utilizzato nel linguaggio comune. A partire da questo concetto intuitivo vogliamo arrivare ad una definizione operativa di calore e lo facciamo nel modo più semplice suggerito da questi esperimenti: definiamo il calore  $Q$  assorbito da un sistema termodinamico che compie una trasformazione tra gli stati di equilibrio A e B, come la differenza tra il lavoro che il sistema ha compiuto nella trasformazione,  $W$ , e il lavoro che avrebbe compiuto se la trasformazione tra gli stessi stati fosse stata adiabatica,  $W_{\text{ad}}$ , ovvero

$$\boxed{Q \equiv W - W_{\text{ad}}}. \quad (2.2)$$

Se il lavoro compiuto è maggiore di quello adiabatico,  $Q$  è positivo e diciamo che il sistema ha assorbito calore; se il lavoro è minore di quello adiabatico,  $Q$  è negativo e diciamo che il sistema ha ceduto calore. Il calore così definito ha le stesse dimensioni del lavoro e dell'energia interna e può essere misurato in Joule (J).

La definizione appena data può essere anche riformulata nel modo seguente. Se un sistema compie una trasformazione tra gli stati A e B senza che il sistema compia alcun lavoro ( $W = 0$ ), allora il calore assorbito  $Q$  è uguale a meno il

lavoro che il sistema avrebbe eseguito se il passaggio da A a B fosse stato adiabatico,  $-W_{\text{ad}}$ . Ma quest'ultimo, per definizione, è uguale alla variazione di energia interna  $\Delta U$ . Dunque si conclude che il calore può essere identificato con la variazione di energia interna di un sistema quando il sistema stesso non compie alcun lavoro.

## 2.4 Il primo principio

Combinando le due definizioni precedenti si trova che, in qualsiasi trasformazione tra due stati di equilibrio di un qualsiasi sistema termodinamico, la variazione di energia interna, il calore scambiato e il lavoro eseguito obbediscono la seguente relazione:

$$\boxed{\Delta U = Q - W}. \quad (2.3)$$

Questa relazione è nota come primo principio della termodinamica. Esso riassume in sé un ampio insieme di osservazioni sperimentali e le sintetizza sulla base delle seguenti idee fisiche: l'idea che esiste una funzione di stato, energia interna, che varia nelle trasformazioni termodinamiche a seconda del lavoro eseguito e del calore scambiato e che rimane costante se il sistema è isolato termicamente ( $Q = 0$ ) e dinamicamente ( $W = 0$ ) dall'ambiente; l'idea che il calore assorbito o ceduto nelle trasformazioni sia associato a scambi di energia tra i sistemi termodinamici a contatto termico tra loro; l'idea che calore e lavoro sono grandezze omogenee, entrambe associate alla variazione di energia interna di un sistema.

Una volta accettato come principio, esso può essere inteso come una definizione operativa di  $U$ , tramite la misura del lavoro adiabatico, e anche di  $Q$ , tramite la misura della differenza tra lavoro in presenza di contatto termico e lavoro adiabatico. In questo schema, il principio non è più verificabile direttamente negli esperimenti. Ciò che rimane verificabile è la validità dell'insieme delle leggi che ne derivano nell'ambito della stessa teoria.

Il concetto di calore, come quello di lavoro, ha significato solo quando è associato a trasformazioni termodinamiche. L'esecuzione di un lavoro o lo scambio di calore sono modi diversi di cambiare l'energia interna del sistema nelle trasformazioni. Calore e lavoro non hanno alcun significato per un sistema all'equilibrio. In altri termini, dato un sistema all'equilibrio con energia interna  $U$ , è impossibile separarne una qualsivoglia parte "meccanica" da una parte "termica", dato che  $U$  è una funzione unica. Così come un corpo non possiede lavoro, ma può compiere lavoro in un dato processo, un sistema termodinamico non possiede calore, ma può scambiare calore in un dato processo.

Il primo principio può essere visto come una generalizzazione del concetto di conservazione dell'energia. Si introduce una nuova forma di energia (di cui non si conosce a priori la natura, ma si sa che esiste) e se ne regolano le variazioni

in termini di lavoro e calore. Laddove in meccanica si aveva dissipazione di energia, ad esempio nel caso di un corpo che frena su un piano scabro per effetto dell'attrito, qui si dice che quell'energia in realtà si converte in energia interna dei corpi in modo che l'energia complessiva, inclusa l'energia interna, continua a conservarsi. E se un sistema è in grado di compiere lavoro, questo lo può fare solo a spese della sua energia interna, che diminuirà di una quantità pari al lavoro eseguito se il sistema è termicamente isolato, o diminuirà meno se al sistema viene fornito anche del calore.

Una conseguenza del primo principio, inteso come generalizzazione della conservazione dell'energia, è che esso vieta il *moto perpetuo di prima specie*: è impossibile realizzare una macchina (un apparato, un sistema, ecc.) in grado di eseguire lavoro meccanico in misura maggiore dell'energia che utilizza per funzionare. Se esistesse, potrebbe funzionare all'infinito.

## 2.5 Caloria e suo equivalente meccanico

Storicamente il calore è stato definito in maniera diversa, ricorrendo al concetto di caloria. L'idea di base è che quando un corpo riceve del calore tramite il contatto termico con un corpo più caldo, esso tende a variare la sua temperatura in modo proporzionale al calore scambiato. Per verificare i limiti di validità di questa affermazione e per renderla quantitativa si possono usare dispositivi in cui il contatto termico avviene in modo controllato (si pensi ad una padella posta su un piano di cottura, in cui si possono variare alcuni parametri come il tempo di accensione, l'intensità della fonte di calore, la quantità di sostanza riscaldata, ecc.). Esperimenti di questo tipo portano a concludere che la variazione di temperatura  $\Delta\theta$  e la quantità di calore assorbito  $Q$  siano effettivamente tra loro proporzionali, almeno per intervalli di temperatura non troppi ampi. Inoltre, sempre dalle osservazioni empiriche, è ragionevole supporre che la costante di proporzionalità sia a sua volta proporzionale alla quantità di sostanza riscaldata (misurabile ad esempio tramite la sua massa  $m$  o il numero di moli  $n$ ). Possiamo scrivere

$$Q = C\Delta\theta = mc\Delta\theta \quad (2.4)$$

dove  $C$  e  $c$  sono detti rispettivamente *capacità termica* e *calore specifico* della sostanza. Questa stessa relazione è stata assunta come definizione di calore, ai tempi in cui la termodinamica non era ancora nata, quando si credeva che il calore fosse un fluido (calorico) che passa da un corpo all'altro. Per rendere la definizione operativa bastava un campione di calore specifico. Allo scopo si è scelta l'acqua allo stato liquido e temperature dell'ordine della temperatura ambiente tipica e si è definita la caloria (cal) come la quantità di calore necessaria per innalzare di un grado, da 14.5 a 15.5°C, la temperatura di un

grammo di acqua pura a pressione di una atmosfera. Ciò è equivalente ad assumere che il calore specifico dell'acqua, in prossimità dei 15 gradi Celsius, sia convenzionalmente pari a  $1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ . Dato che l'ampiezza del grado Celsius è la stessa del grado Kelvin, lo stesso valore può essere espresso in  $\text{cal/gK}$ , e possiamo misurare le differenze di temperatura in Kelvin.

Per misurare il calore assorbito o ceduto da una qualsiasi sostanza utilizzando misure di temperatura ci servono i valori dei calori specifici da usare caso per caso. La misura dei calori specifici si ottiene per confronto con il campione. Lo strumento che permette tale confronto si chiama calorimetro. Schematicamente possiamo immaginare il calorimetro come un recipiente con pareti adiabatiche in cui si prepara inizialmente una certa quantità d'acqua, di massa  $m_a$ , all'equilibrio ad una temperatura misurata  $\theta_{i,a}$ . Poi si prende un corpo di cui si vuole conoscere il calore specifico,  $c$ , se ne misura la massa  $m$  e la temperatura  $\theta_i$  e in seguito lo si immerge nell'acqua. Si aspetta che l'acqua e il corpo raggiungano l'equilibrio termico ad una temperatura finale comune  $\theta_f$ . Dato che lo scambio di calore avviene solo tra l'acqua e il corpo immerso, il calore assorbito (o ceduto) dall'una è ceduto (o assorbito) dall'altro in egual quantità, e possiamo scrivere  $|Q| = m_a c_a |\theta_f - \theta_{i,a}| = m c |\theta_f - \theta_i|$ , da cui

$$c = c_a \frac{m_a |\theta_f - \theta_{i,a}|}{m |\theta_f - \theta_i|}; \quad (2.5)$$

questa relazione permette di determinare  $c$ , misurando le temperature iniziali e finali e le masse, essendo  $c_a$  l'unità di misura.

Con questa definizione operativa di calore, espresso in calorie, le stesse osservazioni empiriche che ci hanno condotto al primo principio, le avremmo interpretate in questo modo: in tutte le trasformazioni termodinamiche tra due stati generici di equilibrio A e B di un sistema qualsiasi, la differenza tra il calore assorbito dal sistema e il lavoro eseguito dal sistema,  $Q - W$ , non dipende dalla trasformazione ma solo dagli stati iniziali e finali. Potremmo definire così una funzione  $U$  tale che  $\Delta U = Q - W$ . Il principio è lo stesso, salvo che abbiamo due definizioni autonome di  $Q$  e  $W$ . Affinché questo abbia senso, tuttavia, è necessario poter scrivere la differenza  $Q - W$  in modo dimensionalmente omogeneo, cioè usando la stessa unità di misura per le due grandezze. Serve quindi un fattore di conversione tra calorie e Joule. Per trovarlo, possiamo realizzare esperimenti in cui si confrontano trasformazioni in cui  $Q$  è nullo oppure  $W$  è nullo, ma gli stati A e B sono gli stessi. In questo modo si determina quanto lavoro adiabatico in Joule è necessario per produrre lo stesso effetto di un riscaldamento con un calore  $Q$  in calorie.

Un esempio classico di esperimento di questo tipo è quello condotto da Joule, con un recipiente d'acqua in cui la temperatura può essere alzata sfruttando il moto di un sistema di palette, fissate rigidamente ad un asse verticale che ruota per un certo tempo e che dissipa energia meccanica per attrito viscoso.

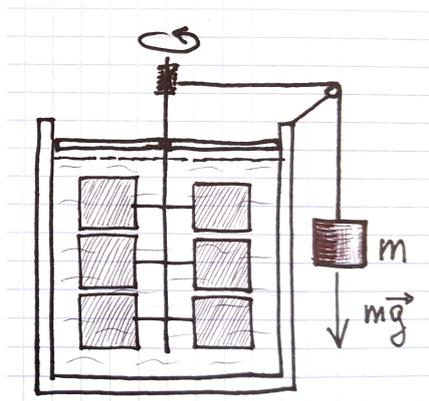


Figura 2.1: Visione schematica dell'esperimento di Joule per la misura dell'equivalente meccanico della caloria. Un recipiente con pareti adiabatiche contiene acqua. Un sistema di palette viene messo in rotazione nell'acqua tramite un peso che scende da una certa quota, trascinandosi dietro un filo, avvolto ad un rocchetto, fissato all'asse di rotazione. Il lavoro compiuto dalla forza peso viene dissipato nell'acqua producendo un piccolo aumento di temperatura; questo può essere misurato con un termometro e può essere usato per calcolare il calore necessario a produrre un effetto equivalente.

Per far girare le palette si può utilizzare un filo avvolto ad un rocchetto sull'asse di rotazione. All'altro estremo del filo può essere appeso un corpo di massa  $m$  che viene lasciato scendere a lato del recipiente per effetto della forza peso. Se il dispositivo è realizzato in modo da eliminare tutti gli attriti tranne quello tra le palette e il fluido, allora il lavoro meccanico fatto dalla forza di gravità, misurabile dalla variazione di quota del corpo, viene interamente convertito in energia interna del sistema, producendo un aumento di temperatura. Da questo, noto il calore specifico dell'acqua, si può dedurre quanto calore, in calorie, era necessario per produrre lo stesso effetto, in assenza di lavoro. Misure di questo tipo conducono al seguente risultato:

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}, \quad (2.6)$$

indipendentemente dal dispositivo meccanico utilizzato. Con questo fattore di conversione tra unità di misura, possiamo usare indifferentemente il primo principio con la vecchia definizione di calore, basata sull'uso dei calori specifici e i calorimetri, e la nuova definizione, basata sulla misura del lavoro eseguito in una generica trasformazione e una trasformazione adiabatica tra gli stessi stati. Il contenuto fisico del principio è identico. La definizione in calorie si usa ancora per ragioni storiche e di abitudine diffusa, ma dal punto di vista dell'economicità della teoria è evidente il vantaggio di usare la definizione di calore in Joule, in quanto si evita di introdurre un'unità di misura indipendente (e un corrispondente campione) quando se ne può fare a meno.

Notiamo che la relazione (2.4) che lega il calore assorbito o ceduto da un corpo alla variazione della sua temperatura può essere utilizzata anche nel caso in cui il calore  $Q$  sia definito operativamente come nella sezione 2.3 e misurato in Joule. In tal caso, la relazione (2.4), anziché essere una definizione operativa di  $Q$  in calorie, è una legge fisica che lega grandezze definite in modo indipendente. Tale legge empirica, che ci si aspetta sia valida per piccoli intervalli di temperatura, permette di misurare la capacità termica dei corpi nelle unità  $J/K$ , senza ricorrere al campione di caloria.

Infine, vale la pena ricordare che esperimenti analoghi a quello di Joule hanno permesso, agli albori della termodinamica, di sbarazzarsi del vecchio concetto di *calorico*, cioè dell'idea che il calore fosse un fluido che si sposta da un corpo più caldo a uno più freddo. Il primo indizio che tale concetto non reggesse alla prova dei fatti fu trovato già alla fine del settecento da Benjamin Thomson, conte di Rumford, osservando il funzionamento dei trapani utilizzati nell'alesatura dei cannoni (la lavorazione che permette di ottenere fori cilindrici di diametro desiderato e ben rifiniti). Per effetto dell'attrito, il fusto del cannone si riscalda mentre il trapano gira. Eseguendo l'operazione con il cannone e il trapano immersi in una vasca d'acqua, anche l'acqua si riscalda, al punto che può essere portata all'ebollizione. Anzi, continuando a far girare il trapano, si può far bollire tanta acqua quanto si vuole, senza limiti. Se il calore fosse un fluido contenuto nel cannone, prima o poi si esaurirebbe. Appare molto più ragionevole pensare che il lavoro meccanico eseguito per far girare il trapano produca una variazione di energia interna del cannone e che questa energia possa trasferirsi all'acqua per contatto termico. Basta continuare ad eseguire lavoro per trasferire all'acqua il calore che si vuole *ad libitum*.

## 2.6 Primo principio in forma differenziale

Supponiamo che una trasformazione avvenga in modo che le coordinate termodinamiche subiscano variazioni talmente piccole da poter essere considerate infinitesime. In tal caso l'energia interna varia di un infinitesimo,  $dU$ , e pure il calore scambiato e il lavoro eseguito sono infinitesimi,  $\delta Q$  e  $\delta W$ . Il primo principio deve valere anche in questo caso; potremo quindi scrivere

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (2.7)$$

In questa espressione  $dU$  è un differenziale esatto, nel senso che può essere scritto come somma di termini del tipo  $(\partial U/\partial X_i)dX_i$  dove  $X_i$  è la coordinata termodinamica  $i$ -esima del sistema e la derivata parziale si intende eseguita tenendo costanti le altre coordinate. Le quantità  $\delta Q$  e  $\delta W$  non sono invece differenziali esatti, perché dipendono dal tipo di trasformazione e non sono in generale esprimibili in termini di derivate parziali di alcuna funzione. Il loro

significato è semplicemente quello di quantità di calore assorbito e quantità di lavoro svolto dal sistema nella trasformazione infinitesima considerata. Non sono variazioni di calore e variazioni di lavoro! Le variazioni di calore e di lavoro non esistono proprio.

## 2.7 Sistemi idrostatici

Chiamiamo sistema idrostatico un qualunque sistema descritto da tre sole coordinate termodinamiche, pressione, volume e temperatura,  $P, V, \theta$ . Se il sistema è costituito da una sostanza in un recipiente, la sostanza occupa tutto il recipiente di volume  $V$  assegnato, la pressione che esercita sulle pareti è ovunque la stessa, così come la temperatura. Inoltre, il sistema esercita sull'ambiente solo forze di pressione e per fargli compiere lavoro, dunque, l'unica possibilità è di spostare le pareti variando il volume a disposizione.

Supponiamo di avere un sistema idrostatico in un contenitore di volume  $V$  e di compiere uno spostamento delle pareti infinitesimo, in modo che il volume finale sia  $V + dV$ . Assumiamo che lo spostamento sia lento (quasistatico) in modo che pressione e volume abbiano valori sempre ben definiti in ogni istante. Per calcolare il lavoro compiuto dal sistema immaginiamo di suddividere l'intera superficie del contenitore in tante superfici piccole elementari, di area  $A_i$ , abbastanza piccole da poterle considerare piane, ciascuna delle quali compie uno spostamento  $dx_i$  in direzione perpendicolare alla superficie elementare. La forza che il sistema esercita sulla superficie è il prodotto della pressione  $P$  per l'area, e il lavoro che tale forza compie è il prodotto di tale forza per lo spostamento. Ma il prodotto di area per spostamento fornisce il volume elementare  $dV_i$  spazzato da quel tratto di superficie nel movimento e quindi il lavoro associato all'elemento  $i$ -esimo di area vale  $\delta W_i = P dV_i$ . Il lavoro complessivo  $\delta W$  è la somma dei lavori eseguita su tutta la superficie del contenitore, ma essendo  $P$  lo stesso ovunque, il risultato sarà uguale a  $P$  volte la somma dei volumetti  $dV_i$ , che è la variazione di volume  $dV$  occupato del sistema. Abbiamo quindi che  $\delta W = P dV$  e il primo principio in forma differenziale per qualsiasi trasformazione quasistatica infinitesima diventa

$$dU = \delta Q - P dV. \quad (2.8)$$

Un sistema idrostatico possiede un'energia interna  $U$  che è funzione delle tre coordinate  $P, V$  e  $\theta$ . All'equilibrio le coordinate non sono indipendenti tra loro, ma sono legate da una relazione, detta *equazione di stato*, del tipo  $f(P, V, \theta) = 0$ , la cui forma dipende dalle proprietà di ciascun sistema. Ciò implica che la funzione  $U$  può essere espressa come funzione di una qualsiasi coppia di coordinate, la terza coordinata essendo univocamente fissata dalle altre due tramite l'equazione di stato. Possiamo ad esempio scrivere  $U =$

$U(\theta, V)$  e calcolare il differenziale in questo modo:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV \quad (2.9)$$

dove i pedici indicano che la derivata rispetto ad una variabile viene eseguita tenendo costante l'altra coordinata. Inserendo questa espressione nella relazione (2.8) otteniamo

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] dV \quad (2.10)$$

e a questo punto notiamo che, per trasformazioni che avvengono a volume costante ( $dV = 0$ ), il calore scambiato è proporzionale alla variazione di temperatura:

$$(\delta Q)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta. \quad (2.11)$$

Per confronto con la relazione (2.4) si vede che la derivata di  $U$  in questa relazione gioca il ruolo della capacità termica del sistema

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V, \quad (2.12)$$

dove abbiamo usato il pedice per specificare che il calore viene scambiato a volume costante. Assegnata la quantità di sostanza, possiamo determinare anche il calore specifico. Per un sistema idrostatico, come un gas, normalmente la quantità di materia viene misurata in numero di moli,  $n$ ; allora la capacità termica può essere scritta nella forma  $C_V = n c_V$  dove  $c_V$  è il calore specifico molare a volume costante. Dunque troviamo

$$c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V. \quad (2.13)$$

Questa relazione è particolarmente importante in quanto lega una quantità facilmente misurabile, il calore specifico, ad una funzione di stato del sistema che ne esprime il contenuto di energia.

Notiamo infine che, quando il riscaldamento di un sistema idrostatico avviene a pressione costante, anziché a volume costante, la variazione di temperatura prodotta a parità di calore assorbito sarà diversa. Infatti, nel riscaldamento a volume costante tutto il calore produce un aumento di energia interna e, se questa è una funzione monotona della temperatura, anche un aumento di temperatura. Invece, se la pressione è costante, la stessa quantità di calore andrà solo in parte ad aumentare  $U$ , l'altra parte essendo utilizzata per compiere il lavoro meccanico associato alla variazione di volume, che è necessaria per tenere la pressione costante. Dunque, in questo caso, la variazione di temperatura

sarà minore e, di conseguenza, il calore specifico maggiore. Per rendere quantitativa la relazione tra calore specifico a pressione costante e calore specifico a volume costante occorre conoscere l'equazione di stato che lega tra loro le coordinate termodinamiche in un dato sistema.

## 2.8 Primo principio per un gas ideale

Nel primo capitolo abbiamo visto che un gas rarefatto obbedisce all'equazione di stato

$$\boxed{PV = nR\theta} . \quad (2.14)$$

Gli esperimenti mostrano che i gas rarefatti godono di un'altra proprietà importante: la loro energia interna dipende solo dalla temperatura e non dipende né dal volume né dalla pressione. Una prima dimostrazione la diede Joule in un esperimento che realizzava l'espansione libera e adiabatica di un gas a bassa pressione. Si consideri un recipiente suddiviso in due settori. Inizialmente una certa quantità di gas riempie uno dei due settori, mentre l'altro è vuoto, e siamo anche in grado di misurare il volume, la pressione e la temperatura del gas in tale stato di equilibrio. Improvvisamente mettiamo in connessione i due settori tramite l'apertura di un rubinetto. Il gas si espande per occuparli entrambi e, in un tempo relativamente breve, raggiunge un nuovo stato di equilibrio in cui occupa un volume maggiore e la sua pressione è minore di quella iniziale. Il punto cruciale dell'esperimento è la misura della temperatura finale del gas. Se l'esperimento è fatto per bene (con tutte le cautele per evitare errori sistematici o casuali, come sempre) si troverà che, nel limite in cui il gas iniziale era rarefatto, l'espansione non produce alcuna variazione di temperatura: la temperatura del gas finale è uguale a quella iniziale.

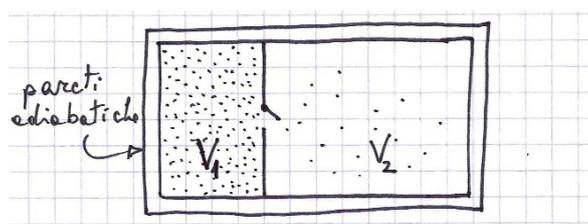


Figura 2.2: Visione schematica dell'esperimento di Joule per l'espansione libera e adiabatica di un gas rarefatto. Un recipiente con pareti adiabatiche contiene un gas. Inizialmente il gas è confinato nel settore di sinistra di volume  $V_A = V_1$ . Ad un certo istante, si apre una varco in modo che il gas possa espandersi liberamente fino ad occupare l'intero volume  $V_B = V_1 + V_2$ . Dato che nella trasformazione il lavoro eseguito è nullo e il calore assorbito pure, allora l'energia interna del gas si conserva. Con un termometro si misura la temperatura iniziale e quella finale e si trova che sono uguali, se il gas è rarefatto, per qualsiasi scelta dei volumi. Ne segue che  $U$  dipende solo dalla temperatura.

Il legame tra questo risultato sperimentale e l'energia interna si trova ricorrendo al primo principio. Osserviamo che l'espansione del gas è libera, nel senso che il gas fluisce da un settore all'altro senza che vi siano forze di pressione che agiscono su pareti mobili; semplicemente il gas si muove da una parte all'altra liberamente, senza compiere alcun lavoro meccanico. Chiaramente non si tratta di una trasformazione quasistatica; per essere quasistatica richiederebbe il passaggio attraverso stati di equilibrio dal volume iniziale al volume finale, ad esempio tramite l'uso di un pistone mobile, mosso lentamente, contro cui il gas esercita una pressione ben definita e variabile nel tempo. L'espansione che stiamo considerando non è di questo tipo e nel nostro caso  $W = 0$ . Inoltre, l'espansione avviene senza scambi di calore con l'ambiente, perché ad esempio abbiamo utilizzato pareti adiabatiche, oppure, se non sono perfettamente adiabatiche, comunque l'espansione è molto veloce rispetto ai tempi tipici necessari agli scambi termici. Dunque abbiamo  $Q = 0$ . Il primo principio applicato a questa trasformazione dice che, essendo  $W = 0$  e  $Q = 0$ , deve essere anche  $\Delta U = 0$ . In sintesi, abbiamo una trasformazione in cui il volume varia, la pressione varia, la temperatura rimane costante e l'energia interna rimane costante. Possiamo ripetere lo stesso tipo di esperimenti con volumi iniziale e finale diversi, pressione iniziale e finale diverse, e troveremo sempre che la temperatura e l'energia interna rimangono costanti. Ciò porta a concludere che  $U$  non dipende né da  $V$ , né da  $P$ , ma dipende solo da  $\theta$ :

$$\boxed{U = U(\theta)} . \quad (2.15)$$

Questa informazione è indipendente dall'equazione di stato e, assieme ad essa, definisce ciò che chiamiamo *gas ideale*.

Dato che il gas ideale è un sistema idrostatico, possiamo usare la relazione (2.13) per legare l'energia interna al calore specifico, ma il fatto che  $U$  dipende solo da  $\theta$  ci permette anche di sostituire la derivata parziale rispetto a  $\theta$ , a  $V$  costante, con la derivata totale:

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{d\theta} . \quad (2.16)$$

In termini di differenziali questo implica che

$$dU = \frac{dU}{d\theta} d\theta = n c_V d\theta \quad (2.17)$$

per qualsiasi trasformazione infinitesima di un gas ideale. Inoltre, la relazione (2.16) può essere anche integrata per ottenere

$$U(\theta) = n c_V \theta + \text{cost} , \quad (2.18)$$

dove il valore della costante d'integrazione non è rilevante per lo studio delle trasformazioni.

Una volta assegnato il calore specifico  $c_V$  di un gas ideale (dagli esperimenti o da modelli teorici), possiamo usarlo nella  $dU = nc_V d\theta$  in modo generale, applicandola a qualsiasi tipo di trasformazione. Ad esempio, possiamo prendere il primo principio nella forma (2.8) e riscriverlo in questo modo:

$$\boxed{\delta Q = nc_V d\theta + PdV}. \quad (2.19)$$

Questa relazione esprime il primo principio per tutte le trasformazioni infinitesime quasistatiche di un gas ideale.

Possiamo anche esprimere la stessa relazione in una forma diversa, ma del tutto equivalente, grazie all'equazione di stato. Basta prendere la relazione  $PV = nR\theta$  ed usarla per trasformazioni in cui la temperatura ha una variazione infinitesima. Prendiamo il differenziale del prodotto  $PV$  definito in questo modo:

$$d(PV) = \left( \frac{d}{d\theta} PV \right) d\theta \quad (2.20)$$

e sviluppiamo la derivata del prodotto al solito modo

$$d(PV) = \left( \frac{d}{d\theta} PV \right) d\theta = V \left( \frac{dP}{d\theta} \right) d\theta + P \left( \frac{dV}{d\theta} \right) d\theta \quad (2.21)$$

da cui si ottiene

$$d(PV) = VdP + PdV. \quad (2.22)$$

L'equazione di stato ci dice che  $d(PV) = nRd\theta$  e dunque

$$nRd\theta = VdP + PdV. \quad (2.23)$$

Possiamo ricavare da questa  $PdV = nRd\theta - VdP$  e inserirla nell'equazione (2.19), per ottenere

$$\delta Q = n(c_V + R)d\theta - VdP. \quad (2.24)$$

Questa versione del primo principio per un gas ideale è tanto generale quanto la precedente. La quantità in parentesi tonda ha un'interpretazione semplice. Ci dice che, per trasformazioni a pressione costante ( $dP = 0$ ) il calore fornito al gas è proporzionale alla variazione di temperatura. La costante di proporzionalità, al solito, è la capacità termica del gas, ma stavolta a pressione costante, e possiamo scriverla come  $nc_P$ . Dall'equazione precedente otteniamo

$$\boxed{c_P = c_V + R} \quad (2.25)$$

che è nota come relazione di Mayer. Come ci aspettavamo da ragionamenti qualitativi sui sistemi idrostatici, il calore specifico a pressione costante è maggiore di quello a volume costante, ma nel caso di un gas ideale la differenza è

indipendente da qualsiasi caratteristica del gas, essendo uguale alla costante universale  $R$ . Il primo principio diventa

$$\boxed{\delta Q = nc_P d\theta - VdP}, \quad (2.26)$$

che è equivalente alla forma precedente (2.19). Possiamo usare l'una o l'altra versione a seconda della convenienza.

D'ora in poi assumeremo anche che i calori specifici  $c_V$  e  $c_P$  di un gas ideale siano costanti, indipendenti dalla temperatura. Gli esperimenti mostrano che i gas rarefatti hanno effettivamente calori specifici costanti entro ampi intervalli di temperatura. Per i gas mono-atomici si trova  $c_V \simeq (3/2)R$ , mentre per i gas biatomici si trova  $c_V \simeq (5/2)R$ . Una giustificazione teorica per questi valori empirici si ottiene dalla teoria cinetica dei gas, che è un modello in cui le proprietà termodinamiche di un gas vengono dedotte in modo statistico dalle leggi della meccanica per un sistema di molte particelle.

## 2.9 Esempi di trasformazioni di un gas ideale

Per rendere più concreti i ragionamenti sul primo principio facciamo esempi di trasformazioni semplici di gas ideali. Consideriamo trasformazioni quasistatiche che, per definizione, sono trasformazioni in cui il gas passa istante per istante attraverso stati di equilibrio, con valori ben definiti delle coordinate termodinamiche  $P$ ,  $V$  e  $\theta$ . Questo implica che le trasformazioni sono rappresentabili da curve continue nello spazio delle coordinate. Inoltre, dato che durante la trasformazione vale sempre l'equazione di stato, è sufficiente rappresentare le trasformazioni in uno dei piani  $\theta$ - $P$ , o  $\theta$ - $V$ , o  $P$ - $V$ , essendo la terza coordinata fissata dal valore delle altre due. Un altro vantaggio delle trasformazioni quasistatiche è che le espressioni del primo principio della termodinamica (2.19) e (2.26) possono essere integrate lungo la trasformazione per ottenere le quantità finite  $Q$ ,  $\Delta U$  e  $W$  associate all'intera trasformazione.

### 2.9.1 Isoterma quasistatica

Si chiama isoterma una trasformazione che avviene a temperatura costante. In pratica, durante la trasformazione quasistatica, si farà in modo di assicurare un contatto termico tra il gas e un altro sistema la cui temperatura non varia durante la trasformazione malgrado scambi calore con il gas. Per fare questo, tale sistema deve avere una capacità termica molto più grande di quella del gas che compie la trasformazione. In queste condizioni si dice che il gas è a contatto con un *termostato*, o anche un *serbatoio di calore* a temperatura costante.

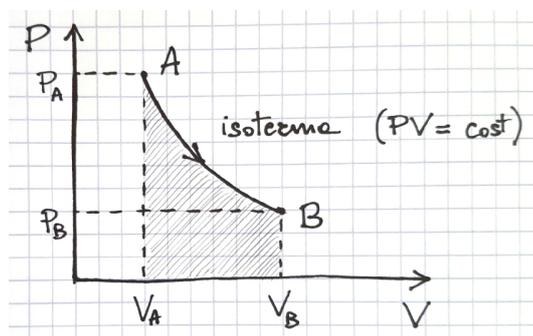


Figura 2.3: Trasformazione isoterma quasistatica. La curva è un tratto di iperbole. L'area ombreggiata è il lavoro compiuto dal gas nell'espansione.

Una trasformazione quasistatica isoterma può essere realizzata espandendo o comprimendo un gas, tenuto a contatto termico con il termostato. La variazione di volume deve essere fatta lentamente tramite un movimento delle pareti, ad esempio usando un cilindro con un pistone mobile. Come già avevamo detto alla fine della sezione 1.6, essendo  $\theta$  costante, l'equazione di stato impone che la trasformazione isoterma sia un tratto di un ramo d'iperbole nel diagramma  $P$ - $V$ . Sia  $A$  lo stato iniziale di volume  $V_A$  e pressione  $P_A$ , e  $B$  lo stato finale di volume  $V_B$  e pressione  $P_B$ ; sia  $\theta$  la temperatura del sistema e del termostato tutta la trasformazione. Allora, dato che  $U$  dipende solo da  $\theta$  e questa non cambia, vale

$$\Delta U = U(B) - U(A) = 0. \quad (2.27)$$

Dal primo principio risulta quindi che  $Q = W$ : tanto calore viene fornito quanto lavoro viene fatto. Se il gas viene espanso ( $V_B > V_A$ ) il lavoro eseguito dal gas è positivo, perché il movimento è concorde con le forze di pressione, e il calore viene passato dal termostato al gas. Viceversa, se il gas viene compresso ( $V_B < V_A$ ), il lavoro è negativo e il calore passa dal gas al termostato. Per calcolare il lavoro basta integrare il lavoro elementare  $\delta W = PdV$

$$W = \int_{V_A}^{V_B} PdV \quad (2.28)$$

e usare l'equazione di stato per esprimere  $P$  in funzione di  $V$ :

$$W = nR\theta \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR\theta \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (2.29)$$

La stessa espressione fornisce anche il calore  $Q$ . Notiamo che l'integrale (2.28) ha un semplice significato geometrico, essendo l'area sottesa dalla curva che rappresenta la trasformazione nel piano  $P$ - $V$ . L'area va presa con segno positivo nel caso di un'espansione e negativo nel caso di compressione.

## 2.9.2 Isobara quasistatica

Si chiama isobara una trasformazione che avviene a pressione costante. Nel piano  $P$ - $V$  una trasformazione isobara quasistatica è rappresentata da un segmento orizzontale. Il lavoro, che è l'area sottesa, è semplicemente

$$W = P(V_B - V_A) = P\Delta V, \quad (2.30)$$

che corrisponde all'integrale (2.28) calcolato con  $P$  costante. Il calore può essere calcolato integrando i calori elementari  $\delta Q = nc_P d\theta$ , da cui

$$Q = nc_P(\theta_B - \theta_A) = nc_P\Delta\theta, \quad (2.31)$$

mentre la variazione di energia interna si ottiene integrando la  $dU = nc_V d\theta$ :

$$\Delta U = nc_V(\theta_B - \theta_A) = nc_V\Delta\theta. \quad (2.32)$$

Assegnati i volumi  $V_A$  e  $V_B$  e la pressione  $P$ , le temperature  $\theta_A$  e  $\theta_B$  possono essere ricavate dall'equazione di stato. È facile vedere che le tre relazioni appena trovate soddisfano il primo principio. Ad esempio possiamo sostituire nell'espressione di  $W$  le quantità  $PV_A$  e  $PV_B$  rispettivamente con  $nR\theta_A$  e  $nR\theta_B$ , per trovare

$$W = nR(\theta_B - \theta_A) = nR\Delta\theta, \quad (2.33)$$

e a questo punto si vede che  $Q = \Delta U + W$ , dato che vale la relazione di Mayer  $c_P = c_V + R$ .

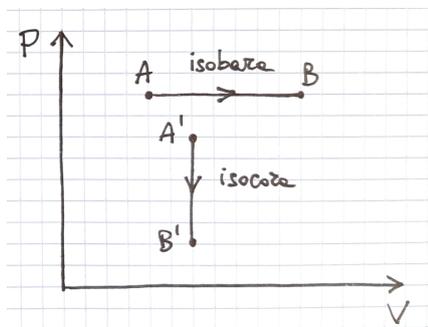


Figura 2.4: Trasformazioni isobare e isocore quasistatiche.

È importante notare che, per realizzare una trasformazione isobara in modo quasistatico è necessario che il gas venga posto in contatto termico con una sequenza infinita di termostati a temperature gradualmente diverse, tra quella iniziale e quella finale, in modo da evitare scambi di calore tra sistemi con differenza di temperatura finita. La sequenza di infiniti termostati può essere anche vista come l'idealizzazione di un dispositivo (sorgente di calore) di capacità termica molto più grande di quella del gas e la cui temperatura viene opportunamente regolata.

### 2.9.3 Isocora quasistatica

Si chiama isocora una trasformazione che avviene a volume costante. Nel piano  $P$ - $V$  una trasformazione isocora quasistatica è rappresentata da un segmento verticale. Il lavoro, che è l'area sottesa, è nullo:

$$W = 0 , \quad (2.34)$$

consistentemente con il fatto che non c'è movimento. Il calore e la variazione di energia interna, che sono uguali, si ottengono entrambi integrando la quantità  $nc_V d\theta$ :

$$Q = \Delta U = nc_V(\theta_B - \theta_A) = nc_V\Delta\theta . \quad (2.35)$$

Anche nella trasformazione isocora, come nella isobara, la condizione di quasistaticità impone l'uso di una sequenza di infiniti termostati.

### 2.9.4 Adiabatica quasistatica

In una trasformazione adiabatica, per definizione, è nullo il calore scambiato dal gas con l'ambiente,

$$Q = 0 , \quad (2.36)$$

e il lavoro (adiabatico) è uguale a meno la variazione di energia interna:

$$-W = \Delta U = nc_V\Delta\theta . \quad (2.37)$$

Per trovare qual è la curva che rappresenta la trasformazione nel diagramma  $P$ - $V$  conviene utilizzare le due espressioni del primo principio (2.19) e (2.26), sapendo che  $\delta Q = 0$  durante la trasformazione. Abbiamo dunque

$$0 = nc_V d\theta + PdV \quad (2.38)$$

$$0 = nc_P d\theta - VdP , \quad (2.39)$$

da cui

$$\frac{VdP}{nc_P} = -\frac{PdV}{nc_V} \quad (2.40)$$

e dunque

$$\frac{dP}{P} = -\frac{c_P}{c_V} \frac{dV}{V} . \quad (2.41)$$

Ora chiamiamo  $\gamma = c_P/c_V$ , che è un numero maggiore di 1 il cui valore dipende dal tipo di gas, e integriamo a destra e sinistra:

$$\ln P = -\ln V^\gamma + c , \quad (2.42)$$

ovvero

$$\ln PV^\gamma = c , \quad (2.43)$$

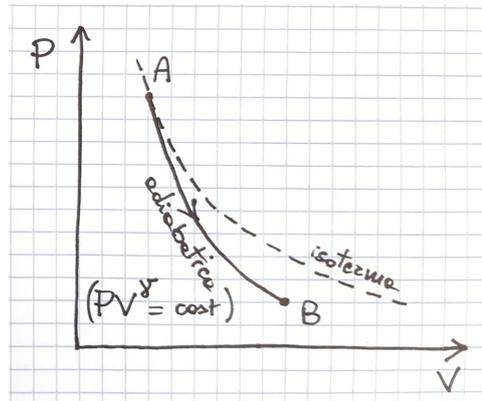


Figura 2.5: Trasformazione adiabatica quasistatica.

ed esponenziando entrambi i membri otteniamo il risultato finale

$$PV^\gamma = \text{costante} . \quad (2.44)$$

Si tratta dunque di una curva simile all'iperbole, ma più ripida. Questo rende graficamente evidente il fatto che, se si compiono due espansioni quasistatiche di un gas ideale, a partire dalle stesse condizioni iniziali di volume, pressione e temperatura, una isoterma e una adiabatica, fino ad arrivare ad un volume finale uguale, nel caso dell'adiabatica alla fine il gas si troverà ad una pressione più bassa e, di conseguenza, ad una temperatura più bassa che nel caso dell'isoterma. Infine, è anche facile dimostrare che il lavoro calcolato come integrale  $W = \int PdV$ , con  $P \propto V^{-\gamma}$  coincide con il lavoro (2.37). Infatti

$$W = \int_{V_A}^{V_B} PdV = \text{cost} \times \int_{V_A}^{V_B} V^{-\gamma} dV = \frac{\text{cost}}{1-\gamma} (V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}) \quad (2.45)$$

e possiamo usare le relazioni  $\text{cost} = P_B V_B^\gamma = P_A V_A^\gamma$  e  $1 - \gamma = -R/c_V$  per scrivere

$$W = \frac{\text{cost}}{1-\gamma} (V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}) = -\frac{c_V}{R} (P_B V_B - P_A V_A) \quad (2.46)$$

da cui, usando l'equazione di stato, si ricava

$$-W = nc_V(\theta_B - \theta_A) \quad (2.47)$$

che coincide con l'espressione (2.37).

Notiamo infine che, usando l'equazione di stato, possiamo riscrivere la (2.44) in termini di  $\theta$  e  $V$  in questo modo:

$$\text{costante} = PV^\gamma = \frac{nR\theta}{V} V^\gamma = nR\theta V^{\gamma-1} , \quad (2.48)$$

che equivale a

$$\theta V^{\gamma-1} = \text{costante} . \quad (2.49)$$

## 2.10 Trasformazioni cicliche

Il principio si applica a tutte le trasformazioni, e quindi si applica anche a trasformazioni in cui lo stato finale coincide con quello iniziale ( $A=B$ ); queste trasformazioni, in cui il sistema torna allo stato iniziale, sono dette trasformazioni cicliche, o cicli termodinamici. Dato che  $U$  è una funzione di stato, essa ha un unico valore per ogni stato di equilibrio e, dunque, la sua variazione in una trasformazione ciclica deve essere nulla ( $\Delta U = 0$ ). Ne segue che, in un ciclo,  $Q$  e  $W$  sono uguali: tanto calore viene fornito al sistema, quanto lavoro è in grado di svolgere.

Un ciclo composto da una sequenza di trasformazioni quasistatiche di un gas è rappresentabile da una curva chiusa nel diagramma  $P$ - $V$ . La curva racchiude una superficie di area pari al lavoro svolto dal gas, e anche al calore assorbito dal gas, essendo le due quantità uguali. Se il ciclo percorre la curva in senso orario, il lavoro è positivo, dato che la pressione è mediamente più alta nelle fasi di espansione e mediamente più bassa nelle fasi di compressione. Al contrario, se la curva viene percorsa in verso antiorario il lavoro è negativo.

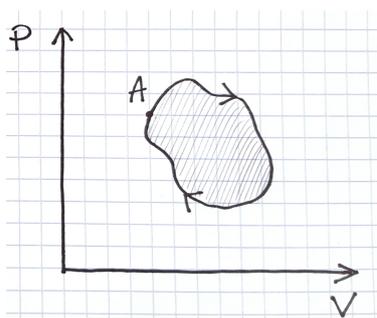


Figura 2.6: Trasformazione ciclica. L'area della regione tratteggiata è pari al lavoro svolto dal gas e anche al calore complessivamente scambiato con i serbatoi.

Consideriamo ad esempio un gas ideale in un recipiente con pistone mobile. Prepariamo il gas in modo che occupi un volume iniziale  $V_A$  ad una pressione  $P_A$  e a temperatura  $\theta_A$ . Partendo da questo stato di equilibrio A, cominciamo ad alzare lentamente il pistone mantenendo il gas a contatto termico con un termostato a temperatura costante  $\theta_A$ , realizzando così un'espansione isoterma quasistatica fino al volume  $V_B$ . Avremo ottenuto uno stato di equilibrio B, in cui  $\theta_B = \theta_A$  e  $P_B = (V_A/V_B)P_A$ . A questo punto blocchiamo il pistone ed eseguiamo una trasformazione isocora in cui il gas si raffredda fino ad una temperatura  $\theta_C$ . Avremo  $V_C = V_B$  e la pressione nel nuovo stato di equilibrio sarà  $P_C = nR\theta_C/V_C$ . Infine, a partire da C, sblocciamo il pistone e lo muoviamo comprimendo il gas fino al volume iniziale, avendo tolto ogni contatto termico con l'ambiente e realizzando così una trasformazione adiabatica quasistatica.

La chiusura del ciclo in A impone una scelta particolare della pressione in C, in modo che sia soddisfatta la condizione  $P_C V_C^\gamma = P_A V_A^\gamma$ . Si tratta dunque di un ciclo composto da una sequenza di tre trasformazioni, percorso in senso orario. Il calore viene assorbito da un termostato a temperatura  $\theta_A$  nell'isoterma e viene ceduto ad una serie di termostati a temperatura variabile da  $\theta_A$  fino a  $\theta_C$  nell'isocora. Il gas compie un lavoro positivo nell'isoterma e negativo nell'adiabatica. Possiamo calcolare esplicitamente il calore, il lavoro e la variazione di energia interna in ognuna delle trasformazioni che compongono il ciclo. Per l'isoterma AB si ha

$$\Delta U_{AB} = 0 \quad (2.50)$$

$$W_{AB} = nR\theta_A \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (2.51)$$

$$Q_{AB} = W_{AB}, \quad (2.52)$$

e calore e lavoro sono positivi. Per l'isocora BC:

$$\Delta U_{BC} = nc_V(\theta_C - \theta_B) = nc_V(\theta_C - \theta_A) \quad (2.53)$$

$$W_{BC} = 0 \quad (2.54)$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC}, \quad (2.55)$$

dove calore e variazione di energia interna sono negativi, in quanto il gas si raffredda. Infine per l'adiabatica:

$$\Delta U_{CA} = nc_V(\theta_A - \theta_C) \quad (2.56)$$

$$W_{CA} = -\Delta U_{CA} \quad (2.57)$$

$$Q_{CA} = 0. \quad (2.58)$$

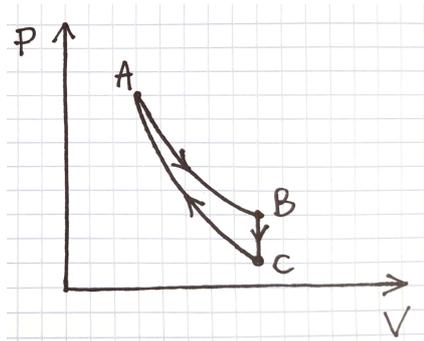


Figura 2.7: Ciclo composto da isoterma, isocora e adiabatica, in sequenza.

Dunque, sommando i vari contributi si trova che nel ciclo completo vale

$$\Delta U = nc_V(\theta_C - \theta_B) + nc_V(\theta_A - \theta_C) = 0 \quad (2.59)$$

come dev'essere. Il lavoro eseguito dal gas complessivamente è

$$W = nR\theta_A \ln \frac{V_B}{V_A} - nc_V(\theta_A - \theta_C), \quad (2.60)$$

e si verifica facilmente che  $Q = W$ .

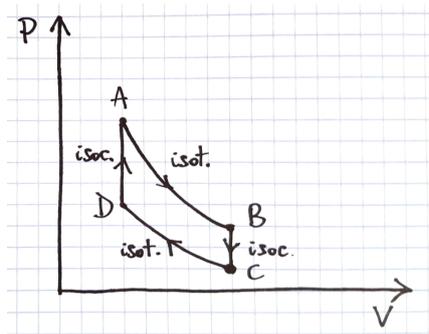


Figura 2.8: Ciclo ideale di Stirling, composto da due isoterme e due isocore.

Cicli analoghi possono essere ottenuti con diverse sequenze di trasformazioni quasistatiche. Ad esempio, nel ciclo precedente, anziché ritornare da C ad A in modo adiabatico, si poteva prima comprimere il gas fino al volume  $V_A$  con una trasformazione isoterma a temperatura  $\theta_C$  e poi riscaldarlo con una isocora fino a  $\theta_A$ . Un ciclo come questo, composto da due isoterme e due isocore, si chiama ciclo di Stirling. Oppure si poteva comprimere da  $V_C$  a  $V_A$  a pressione costante e poi riscaldare a volume costante fino ad A. Il calcolo di  $Q$ ,  $W$  e  $\Delta U$  per cicli come questi è un tipico esercizio di termodinamica (consigliato), che richiede l'uso del primo principio e dell'equazione di stato.

## 2.11 Macchine termiche

In un ciclo il sistema termodinamico funge da elemento di un dispositivo in grado di produrre lavoro meccanico tramite opportuni apparati meccanici con cui interagisce (ad esempio pistoni mobili, che mettono in moto pulegge, che alzano pesi, ecc.). Per eseguire lavoro, tornando periodicamente allo stato di partenza, il sistema termodinamico deve assorbire una certa quantità di calore da uno o più serbatoi caldi e deve cederne una certa quantità ad altri, tipicamente più freddi. Un dispositivo di questo tipo lo chiamiamo *macchina termica*. Una macchina termica è efficiente se riesce ad eseguire una quantità significativa di lavoro per una data quantità di calore assorbito dai serbatoi caldi. Per misurare l'efficienza di una macchina si introduce una grandezza

chiamata “rendimento”, che indichiamo con il simbolo  $\eta$  e che è definito come

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{as}}}, \quad (2.61)$$

dove  $W$  è il lavoro eseguito e  $Q_{\text{as}}$  è il calore assorbito in un ciclo, entrambi positivi per definizione.

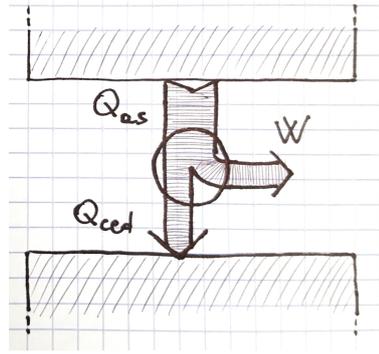


Figura 2.9: Schema di una generica macchina termica. Il sistema termodinamico (cerchio centrale) assorbe una quantità di calore  $Q_{\text{as}}$  da serbatoi caldi e cede una quantità di calore  $Q_{\text{ced}}$  a serbatoi freddi, compiendo un lavoro meccanico  $W$ . La larghezza delle frecce rappresenta il modulo di queste quantità e il primo principio stabilisce che il bilancio netto tra frecce entranti e uscenti deve essere nullo, in ogni ciclo del sistema.

Nell'esempio che avevamo descritto nella sezione precedente, con un ciclo costituito da isoterma, isocora e adiabatica, tenendo conto che il calore viene assorbito solo nell'espansione isoterma, il rendimento è

$$\eta = \frac{nR\theta_A \ln \frac{V_B}{V_A} - nc_V(\theta_A - \theta_C)}{nR\theta_A \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{c_V(\theta_A - \theta_C)}{R\theta_A \ln \frac{V_B}{V_A}}. \quad (2.62)$$

Se definiamo  $r = V_B/V_A$  e usiamo la relazione (2.49) per legare le temperature ai volumi nell'adiabatica, possiamo scrivere

$$\eta = 1 - \frac{c_V}{R} \frac{1 - r^{1-\gamma}}{\ln r}, \quad (2.63)$$

dove sia  $r$  che  $\gamma$  sono maggiori di 1. Per  $r \rightarrow \infty$  il rendimento tende a 1, mentre per  $r \rightarrow 1$  il rendimento tende a zero.

Il primo principio della termodinamica dice che la somma dei calori scambiati dal sistema termodinamico in un ciclo è uguale al lavoro compiuto, dato che  $\Delta U = 0$ . Chiamando  $Q_{\text{as}}$  la somma dei calori assorbiti e  $Q_{\text{ced}}$  la somma algebrica dei calori ceduti (tutti negativi per definizione), possiamo scrivere

$$W = Q_{\text{as}} + Q_{\text{ced}} = Q_{\text{as}} - |Q_{\text{ced}}|, \quad (2.64)$$

e sapendo che per una macchina termica il lavoro è positivo, deve valere  $Q_{\text{as}} > |Q_{\text{ced}}|$ . A questo punto la definizione di rendimento diventa

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{as}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{ced}}|}{Q_{\text{as}}}. \quad (2.65)$$

Da qui appare evidente che il rendimento è un numero compreso tra 0 e 1. Una macchina termica è tanto più performante quanto più il suo rendimento tende a 1. Il valore 1 è ancora compatibile con il primo principio e corrisponderebbe al caso di una macchina che trasforma tutto il calore assorbito in lavoro. Uno dei motivi per cui la termodinamica si è sviluppata nei primi decenni dell'800 era la necessità di dare risposte quantitative e rigorose a domande sull'efficienza delle macchine (ad esempio le macchine a vapore) che venivano sempre più impiegate nei processi produttivi durante la prima rivoluzione industriale.

## 2.12 Ciclo di Carnot di un gas ideale

Un ciclo particolarmente importante per le sue implicazioni nello sviluppo della termodinamica è il ciclo di Carnot. Per realizzarlo, si consideri al solito un gas ideale in un recipiente dotato di pistone mobile e si eseguano in sequenza le seguenti transizioni quasistatiche: un'espansione isoterma AB ad una temperatura  $\theta_1$ , un'espansione adiabatica BC, una compressione isoterma CD a temperatura  $\theta_2$ , con  $\theta_2 < \theta_1$ , e una compressione adiabatica DA. Si tratta quindi di un ciclo che utilizza due soli termostati, uno caldo e uno freddo. I calori scambiato nelle isoterme sono

$$Q_{\text{as}} = Q_{AB} = nR\theta_1 \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad (2.66)$$

e

$$Q_{\text{ced}} = Q_{CD} = nR\theta_2 \ln \frac{V_D}{V_C}; \quad (2.67)$$

essendo  $V_D < V_C$ , il calore  $Q_{\text{ced}}$  è negativo e dunque

$$|Q_{\text{ced}}| = -nR\theta_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = nR\theta_2 \ln \frac{V_C}{V_D}. \quad (2.68)$$

Usando la (2.65) possiamo calcolare il rendimento

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{\text{ced}}|}{Q_{\text{as}}} = 1 - \frac{\theta_2 \ln(V_C/V_D)}{\theta_1 \ln(V_B/V_A)}. \quad (2.69)$$

Il rapporto dei logaritmi vale 1. Per dimostrarlo usiamo le proprietà delle trasformazioni adiabatiche BC e DA, per le quali vale la relazione (2.49). Essendo

$\theta_A = \theta_B = \theta_1$  e  $\theta_C = \theta_D = \theta_2$ , nelle trasformazioni BC e DA possiamo scrivere rispettivamente

$$\theta_1 V_B^{\gamma-1} = \theta_2 V_C^{\gamma-1} \quad (2.70)$$

$$\theta_1 V_A^{\gamma-1} = \theta_2 V_D^{\gamma-1} \quad (2.71)$$

e prendendo il rapporto di queste due equazioni, si trova

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}. \quad (2.72)$$

Se questi rapporti sono uguali, lo sono anche i loro logaritmi. Dunque il risultato finale per il rendimento è

$$\boxed{\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}}. \quad (2.73)$$

Teniamo a mente questo risultato perché ci servirà più volte nel seguito: il rendimento dipende solo dal rapporto delle temperature dei due termostati! Il suo valore è piccolo se i due termostati hanno temperature tra loro vicine e tende a 1 se il termostato freddo ha una temperatura molto più bassa di quello caldo.

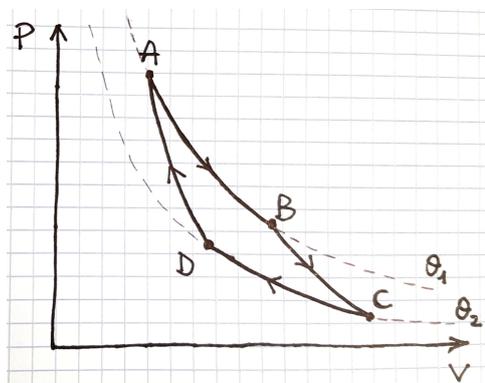


Figura 2.10: Ciclo ideale di Carnot, composto da due isoterme e due adiabatiche.

Per dare un'idea di quali possono essere valori tipici del rendimento supponiamo ad esempio di usare come termostato freddo l'ambiente che circonda il sistema (aria, muri, tavoli, ecc.), all'equilibrio ad una temperatura tipica dell'ordine 300 K, e come termostato caldo un sistema a temperatura di qualche centinaio di gradi superiore, ad esempio 600 K. In tal caso  $\eta = 1 - 300/600 = 0.5$ . Se i due termostati sono l'uno al punto del ghiaccio e l'altro al punto del vapore dell'acqua, il rendimento è  $\eta = 1 - 273.15/373.15 = 0.27$ .

## 2.13 Macchine frigorifere

Se un ciclo rappresentato da una curva chiusa nel diagramma  $P$ - $V$  è percorso in senso antiorario, il lavoro eseguito dal gas è negativo. Come fatto in precedenza, in ogni ciclo possiamo scrivere  $W$  come somma algebrica dei calori assorbiti (positivi) e dei calori ceduti (negativi), ovvero

$$W = Q_{\text{as}} - |Q_{\text{ced}}|, \quad (2.74)$$

ma in questo caso, essendo  $W < 0$  risulta  $Q_{\text{as}} < |Q_{\text{ced}}|$ : il calore ceduto è maggiore di quello assorbito. Inoltre, il calore viene assorbito dai serbatoi più freddi e viene ceduto a quelli più caldi. Si tratta dunque di un dispositivo che, al costo di lavoro eseguito dall'esterno sul sistema, permette di prelevare calore da serbatoi freddi e trasferirlo a serbatoi caldi. Questo è ciò che chiamiamo frigorifero, o “macchina frigorifera”.

Un frigorifero è efficiente se riesce prelevare molto calore dai serbatoi freddi utilizzando poco lavoro esterno. Definiamo il *coefficiente di prestazione* di una macchina frigorifera come il rapporto

$$\omega = \frac{Q_{\text{as}}}{|W|} = \frac{Q_{\text{as}}}{|Q_{\text{ced}}| - Q_{\text{as}}} = \frac{1}{\frac{|Q_{\text{ced}}|}{Q_{\text{as}}} - 1}. \quad (2.75)$$

Si vede che il coefficiente di prestazione è un numero positivo, non limitato superiormente.

La definizione appena data vale per qualsiasi ciclo utilizzabile come frigorifero, indipendentemente dalla sostanza termodinamica usata o dal tipo di trasformazioni. Nel caso particolare del ciclo di Carnot di un gas ideale, invertendo il senso di percorrenza da ABCDA a ADCBA, notiamo che il ruolo dei calori assorbito e ceduto semplicemente si scambia: viene ora assorbito calore nell'isoterma DC a temperatura più bassa  $\theta_2$  e viene ceduto nell'isoterma BA a temperatura più alta  $\theta_1$ . Dunque

$$Q_{\text{as}} = nR\theta_2 \ln \frac{V_C}{V_D}, \quad (2.76)$$

e

$$Q_{\text{ced}} = nR\theta_1 \ln \frac{V_A}{V_B}; \quad (2.77)$$

essendo  $V_A < V_B$ , il calore  $Q_{\text{ced}}$  è negativo e dunque

$$|Q_{\text{ced}}| = -nR\theta_1 \ln \frac{V_A}{V_B} = nR\theta_1 \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (2.78)$$

Le adiabatiche sono le stesse di prima e, quindi, i rapporti dei volumi sono uguali come nella (2.72). Utilizzando queste informazioni della definizione del

coefficiente di prestazione, troviamo

$$\omega_{\text{carnot}} = \frac{1}{\frac{\theta_1}{\theta_2} - 1} = \frac{\theta_2}{\theta_1 - \theta_2}. \quad (2.79)$$

Se volessimo usare un frigorifero ideale di Carnot per congelare acqua, avendo come termostato freddo un sistema di acqua e ghiaccio a  $0^\circ\text{C}$ , ovvero  $273.15\text{ K}$ , e come termostato caldo l'ambiente a temperatura  $300\text{ K}$ , il coefficiente di prestazione del frigorifero sarebbe  $\omega = 273.15/(300 - 273.15) \simeq 10$ , quindi ogni J di lavoro esterno utilizzato per farlo funzionare viene convertito in 10 J di calore estratto dalla miscela di acqua e ghiaccio. Notiamo che il coefficiente di prestazione diminuisce se il serbatoio da cui si estrae calore ha temperatura mano a mano più fredda, e se  $\theta_2$  si avvicina allo zero della scala Kelvin il coefficiente di prestazione tende a zero. Parleremo più avanti del significato di questo limite.

## Capitolo 3

# Secondo principio della termodinamica

### 3.1 Il secondo principio (Kelvin-Planck)

Come già detto nel capitolo precedente, la termodinamica è stata sviluppata nell'800 principalmente per rispondere a questioni riguardanti la conversione di calore in energia meccanica e viceversa. Abbiamo visto che processi che coinvolgono calore e lavoro obbediscono ad una regola generale: l'energia si conserva. Tramite opportune definizioni dell'energia interna di un sistema e del calore scambiato tra il sistema e l'ambiente, tale legge di conservazione può essere espressa nella forma del primo principio della termodinamica. Ora andiamo oltre e mostriamo che il primo principio non basta: ciò che è consentito dalla conservazione dell'energia non è detto che possa realizzarsi. La natura impone altri vincoli.

La conversione di lavoro meccanico in calore è un processo facilmente realizzabile. Ad esempio, prendiamo il caso di una pallina in quiete sul fondo di una scodella con il profilo concavo. La pallina e la scodella costituiscono un sistema termodinamico all'equilibrio con l'ambiente (l'aria e gli altri corpi nella stessa stanza). Ad un certo istante diamo un colpetto alla pallina in modo da metterla in moto. Ciò corrisponde ad eseguire un lavoro meccanico con forze esterne al sistema; tale lavoro si converte in energia cinetica della pallina, che per un po' di tempo si muoverà avanti e indietro nella scodella. A causa delle inevitabili forze di attrito, la pallina prima o poi si arresterà nuovamente sul fondo della scodella. Alla fine, dato che la capacità termica dell'ambiente è infinitamente maggiore di quella del sistema, otterremo uno stato indistinguibile da quello iniziale, alla stessa temperatura. Ciò che è avvenuto in questa trasformazione è la conversione di tutto il lavoro meccanico in calore, che viene ceduto all'ambiente. La conversione del lavoro in calore è un

effetto delle forze di attrito. È lo stesso meccanismo che usiamo per scaldarci le mani strofinandole.

La conversione di calore in lavoro è possibile, ma è più problematica. Nel caso della pallina nella scodella, non avviene mai che la pallina si prenda una quantità di calore  $Q$  dall'ambiente e la converta in energia meccanica, mettendosi in moto. Anche se questo non comporterebbe alcuna violazione della conservazione dell'energia, non succede mai.

Possiamo ottenere lavoro meccanico dal calore usando un gas in un recipiente con un pistone mobile. Ad esempio, se teniamo il gas a contatto termico con un termostato a temperatura costante e facciamo in modo che il gas assorba calore dal termostato, questo calore produce un'espansione del gas: il pistone si alza e posso sfruttare questo movimento per alzare pesi, ad esempio. Se il gas è rarefatto, allora sappiamo anche che la sua energia interna non è cambiata e quindi tutto il calore assorbito è stato convertito in lavoro. Ma lo stato finale a cui il gas si trova non è uguale a quello iniziale; ha la stessa temperatura, ma volume e pressione hanno valori diversi. Così se volessimo sfruttare questo dispositivo per produrre ulteriore lavoro (per usarlo più volte e non una sola) dovremmo riportarlo sempre al suo stato iniziale. E se lo facessimo sfruttando lo stesso termostato, finiremmo per dover compiere lo stesso lavoro dall'esterno sul sistema, cedendo al termostato tutto il calore che avevo assorbito nell'espansione. Il risultato netto è nullo e il dispositivo è inutile.

Dunque, se un sistema può produrre lavoro assorbendo calore, l'unico modo efficiente per farlo è compiere una trasformazione ciclica, secondo lo schema delle macchine termiche, e il lavoro eseguito sarà la differenza tra il calore assorbito e il modulo del calore ceduto. Realizzare la conversione di tutto il calore assorbito in lavoro corrisponderebbe, in questo schema, a realizzare una macchina termica con rendimento pari a 1 o, in altri termini, una macchina termica che usa un solo termostato (macchina monoterma) da cui prende un calore  $Q$  e lo converte tutto in lavoro:  $W = Q$ . I tentativi fatti in questa direzione hanno sempre fallito e, in sintesi, tutte le osservazioni empiriche portano a concludere che

è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da un serbatoio e convertirlo interamente in lavoro meccanico.

Questa affermazione è nota come enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio della termodinamica.

Conviene insistere sul significato della parola “unico” che compare nell'enunciato. In effetti, è possibile realizzare una trasformazione di un sistema in cui tutto il calore assorbito da un serbatoio viene convertito in lavoro. Un esempio l'abbiamo già visto: si tratta dell'espansione isoterma quasistatica di

un gas ideale. Tuttavia, alla fine della trasformazione la conversione di calore in lavoro non è l'unico risultato ottenuto, dato che il sistema ha anche cambiato il suo stato, e questo è un altro risultato. Per non modificare lo stato del sistema alla fine della trasformazione, è necessario effettuare trasformazione cicliche e l'enunciato si applica a queste.

Notiamo poi che l'enunciato non è la conseguenza del primo principio, dato che quest'ultimo non impedisce la trasformazione di calore interamente in lavoro, indipendentemente dal numero di serbatoi. Dal punto di vista del primo principio infatti, se un sistema compie una serie di trasformazioni che lo portano allo stato iniziale, la conversione completa di lavoro in calore (tramite attriti) o la conversione completa di calore in lavoro sono processi altrettanto ammissibili, dato che conservano l'energia. Ma il primo è osservato in natura, l'altro no. Questa asimmetria tra processi che sarebbero equivalenti dal punto di vista della conservazione dell'energia (salvo per il segno di  $Q$  e  $W$ ) è un'informazione in più, che il primo principio non contiene. Lo chiamiamo secondo principio.

Il secondo principio impedisce la realizzazione del moto perpetuo di seconda specie, che consisterebbe proprio nel far lavorare una macchina con il calore preso da un solo serbatoio. L'enunciato di Kelvin-Planck può effettivamente essere inteso come un'affermazione sull'impossibilità di questo moto perpetuo. Se non fosse vero l'enunciato, potremmo ad esempio progettare una nave che si muove sfruttando il calore assorbito dal mare, e che naviga per sempre. Ciò non è possibile perché, se anche progettassimo un motore che sfrutta calore estratto dal mare, dovremmo comunque avere a disposizione un altro serbatoio di calore a temperatura diversa per cedere la parte di energia che non viene convertita in lavoro meccanico. Potremmo al più utilizzare le piccole differenze di temperatura tra mare e aria, ma sarebbe un motore altamente inefficiente. In ogni caso, un solo serbatoio proprio non lo possiamo usare. Il moto perpetuo non esiste.

## 3.2 Il secondo principio (Clausius)

Nel capitolo precedente abbiamo visto che invertendo i cicli termodinamici che realizzano macchine termiche si producono macchine frigorifere. Queste hanno lo scopo di prelevare calore da un serbatoio freddo e portarlo ad un serbatoio caldo tramite l'esecuzione di lavoro meccanico esterno sul sistema termodinamico che compie il ciclo. Se stabiliamo un contatto termico tra due corpi a temperatura diversa, l'esperienza insegna che quello caldo si raffredda e quello freddo si riscalda fino a raggiungere una temperatura comune; questo è equivalente a dire che del calore fluisce spontaneamente dal corpo caldo al corpo freddo. Viceversa, se vogliamo raffreddare un corpo rispetto ad un altro,

l'unico mezzo che abbiamo a disposizione è utilizzare i due corpi come serbatoi di calore di una macchina frigorifera. Anche in questo caso, dunque, troviamo una asimmetria tra due processi che sarebbero equivalenti dal punto di vista del primo principio: che il calore fluisca da un corpo verso un altro o viceversa, indipendentemente dalla loro temperatura, è compatibile con la conservazione dell'energia. Tuttavia, se vogliamo che il calore fluisca in uno dei due versi, dal corpo più freddo al corpo più caldo, dobbiamo metterci del lavoro meccanico esterno, mentre nel verso opposto no. Tutte le osservazioni di questo tipo portano a concludere che

è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di far passare del calore da un corpo più freddo a uno più caldo.

Questa affermazione è nota come enunciato di Clausius del secondo principio della termodinamica.

### 3.3 Equivalenza dei due enunciati

I due enunciati del secondo principio sono equivalenti. Per dimostrarlo usiamo la procedura per assurdo: assumiamo che un enunciato sia falso e dimostriamo che allora anche l'altro è falso.

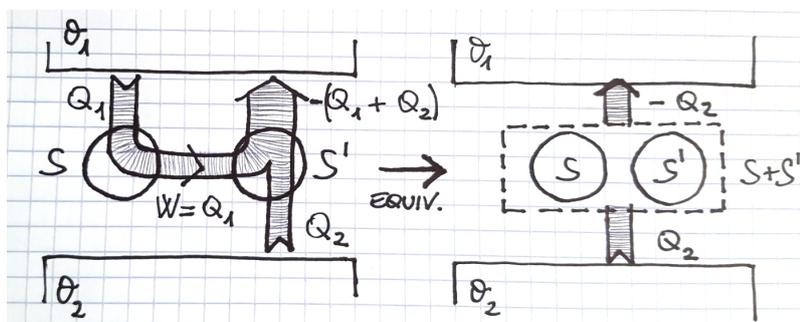


Figura 3.1: Una macchina termica  $S$  che viola l'enunciato di Kelvin-Planck può essere combinata con una macchina frigorifera  $S'$  per produrre un sistema  $S+S'$  equivalente, che viola l'enunciato di Clausius. Nel sistema combinato,  $S'$  fornisce il calore  $Q_1$  necessario ad  $S$  per funzionare, e  $S$  fornisce a  $S'$  il lavoro  $W = Q_1$  necessario per portare il calore  $Q_2$  dalla sorgente fredda a quella calda.

Supponiamo che sia falso l'enunciato di Kelvin-Planck e quindi esista una trasformazione ciclica di un sistema termodinamico  $S$  che prelevando un calore  $Q_1 > 0$  da un serbatoio a temperatura  $\theta_1$  lo converta interamente in lavoro

$W = Q_1$ . Consideriamo poi un altro sistema termodinamico  $S'$  che ad ogni ciclo del sistema  $S$  compie anch'esso un ciclo, e lo compia come una macchina frigorifera che assorbe un calore  $Q_2 > 0$  da un altro serbatoio di temperatura  $\theta_2 < \theta_1$  e ceda il calore  $Q'$  al serbatoio più caldo di temperatura  $\theta_1$ . In questo modo il lavoro di cui il frigorifero  $S'$  ha bisogno per funzionare può essere fornito interamente dalla macchina  $S$ . Il calore  $Q'$  è negativo e, come conseguenza del primo principio, il suo modulo vale  $|Q'| = |Q_2| + |W| = Q_2 + Q_1$ . Ora consideriamo il sistema complessivo  $S+S'$ , costituito dall'insieme dei due sistemi termodinamici; esso stesso è un sistema termodinamico che opera ciclicamente con due termostati a temperatura  $\theta_1$  e  $\theta_2$ . Ad ogni ciclo questo nuovo sistema si comporta come una macchina frigorifera che non richiede alcun lavoro dall'esterno (il lavoro  $W$  viene scambiato direttamente tra le parti interne al sistema) e che assorbe il calore  $Q_2$  dal serbatoio freddo. Il calore scambiato con il serbatoio caldo è la somma algebrica dei calori scambiati da  $S$  e  $S'$  e vale  $Q_1 - (Q_2 + Q_1) = -Q_2$ : dunque cede al serbatoio caldo tutto il calore proveniente dal serbatoio freddo senza richiedere lavoro. Si tratta di un trasformazione che viola l'enunciato di Clausius. Ne segue che la negazione di Kelvin-Planck implica la negazione di Clausius.

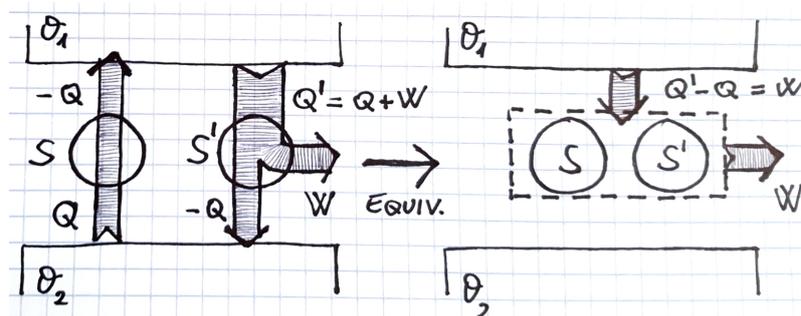


Figura 3.2: Una macchina frigorifera  $S$  che viola l'enunciato di Clausius può essere combinata con una macchina termica  $S'$  per produrre un sistema  $S+S'$  equivalente, che viola l'enunciato di Kelvin-Planck. Nel sistema combinato, il frigorifero  $S$  preleva direttamente il calore  $Q$  dal sistema  $S'$ , rendendo inutile il serbatoio freddo. In questo modo si ottiene una macchina monoterma che estrae calore dal serbatoio caldo e lo converte tutto in lavoro.

Supponiamo invece che sia falso l'enunciato di Clausius e quindi esista una trasformazione ciclica di un sistema termodinamico  $S$  che preleva un calore  $Q$  da un serbatoio a temperatura  $\theta_2$  e lo ceda interamente ad un serbatoio caldo a temperatura  $\theta_1 > \theta_2$  senza richiedere lavoro esterno. Consideriamo poi un altro sistema termodinamico  $S'$  che opera anch'esso ciclicamente tra gli stessi serbatoi, in modo da prelevare dal serbatoio caldo un calore  $Q' > 0$ , eseguendo lavoro  $W > 0$  e cedendo al serbatoio freddo un calore  $-Q$ . Il primo principio impone che  $Q' = Q + W$ . A questo punto consideriamo il sistema

complessivo  $S+S'$ , costituito dall'insieme dei due sistemi termodinamici, che opera ciclicamente tra gli stessi termostati. Ad ogni ciclo questo nuovo sistema si comporta come una macchina termica che esegue un lavoro  $W$ ; dato che  $S$  assorbe dal serbatoio freddo esattamente lo stesso calore che  $S'$  cede allo stesso serbatoio, il calore netto scambiato dal sistema complessivo  $S+S'$  con questo serbatoio è nullo; in altre termini, il calore  $Q$  può essere scambiato internamente al sistema, senza ricorrere al serbatoio freddo. Il calore scambiato con il serbatoio caldo è invece  $Q' - Q = W$ . Dunque  $S+S'$  è una macchina termica che opera con un solo serbatoio e che converte interamente il calore assorbito in lavoro, violando l'enunciato di Kelvin-Planck. Ne segue che la negazione di Clausius implica la negazione di Kelvin-Planck.

Il fatto che i due enunciati sono equivalenti implica che si tratta di due formulazioni possibili di uno stesso principio fisico.

### 3.4 Reversibilità e irreversibilità

Il secondo principio ha a che fare con l'irreversibilità delle trasformazioni termodinamiche, intesa come una preferenza della natura nell'eseguire trasformazioni in un verso anziché nel verso opposto, malgrado i due versi siano compatibili con leggi di conservazione o, più in generale, con le leggi che governano la meccanica dei sistemi. Per capire la questione dobbiamo prima stabilire cosa intendiamo per trasformazione reversibile.

Consideriamo una generica trasformazione di un sistema termodinamico da uno stato di equilibrio  $A$  ad uno stato di equilibrio  $B$ . Durante la trasformazione il sistema abbia interagito con un insieme di apparati meccanici e di serbatoi di calore. Chiamiamo *ambiente* l'insieme di apparati e serbatoi che hanno effettivamente interagito con il sistema. Chiamiamo "tutto il resto" l'insieme dei possibili sistemi, apparati e serbatoi che non hanno interagito con il sistema durante la trasformazione. Chiamiamo *universo termodinamico*, o semplicemente universo, l'insieme composto dal sistema, l'ambiente e tutto il resto. A questo punto diciamo che la trasformazione è reversibile se, a partire dallo stato finale  $B$ , possiamo riportare il sistema allo stato iniziale  $A$ , riportare tutti gli apparati meccanici dell'ambiente nella loro configurazione iniziale, scambiare nuovamente tutti i calori con rispettivi serbatoi dell'ambiente, ma con verso opposto, senza coinvolgere nulla di tutto il resto. Se questo è possibile, la trasformazione è reversibile per definizione. Se questo non è possibile, la trasformazione è detta irreversibile.

Con questa definizione di reversibilità possiamo ragionare sulle conseguenze del secondo principio. Lo facciamo con degli esempi.

Consideriamo due sistemi, inizialmente a temperature diverse. Introduciamo tra loro un contatto termico per un certo intervallo di tempo e poi lo

rimuoviamo. I due corpi si saranno scambiati una certa quantità di calore  $Q$  e le loro temperature saranno cambiate: il corpo più freddo si sarà scaldato e quello più caldo raffreddato. Se volessimo riportare il calore dov'era, e riportare la temperatura dei due corpi a quella iniziale, non potremmo farlo soltanto ristabilendo il contatto termico, dato che l'enunciato di Clausius del secondo principio impedisce che il calore passi dal corpo più freddo a quello più caldo. Dovremmo invece usare una macchina frigorifera che opera tramite un lavoro esterno. Dunque, per ripristinare tutto com'era dobbiamo usare qualcosa che non era coinvolto nella trasformazione e, per questo, la trasformazione era irreversibile. Ciò è vero per qualsiasi trasformazione in cui siano coinvolti contatti termici tra sistemi a temperatura diversa. In tutti questi casi si parla di *irreversibilità termica*.

Consideriamo invece un sistema che si trovi in uno stato di equilibrio a contatto con un serbatoio a temperatura costante. Supponiamo di produrre del lavoro meccanico con un certo apparato esterno che modifica la sua configurazione e che questo lavoro venga interamente dissipato nel sistema per effetto di forze di attrito o simili fenomeni dissipativi. Aspettiamo che il sistema ritorni all'equilibrio alla stessa temperatura che aveva all'inizio, essendo sempre a contatto con lo stesso serbatoio. In sintesi, un lavoro esterno viene convertito in energia interna del sistema, che poi si trasforma in una certa quantità di calore che passa al serbatoio, e il sistema ritorna allo stato iniziale; nel frattempo l'apparato meccanico ha cambiato la sua configurazione e il serbatoio ha assorbito calore. Per tornare indietro dovremmo prendere quel calore dal serbatoio, e solo da quello, e usarlo interamente per rimettere a posto l'apparato meccanico, senza coinvolgere null'altro. Ciò è vietato dall'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio e, dunque, la trasformazione è irreversibile. In questo caso si parla di *irreversibilità meccanica*. Di questo tipo sono i processi che coinvolgono il moto di fluidi viscosi, la deformazione anelastica di solidi, la dissipazione di energia elettrica in resistori, ecc., per sistemi a contatto termico con l'ambiente circostante. Se il sistema fosse termicamente isolato, non cambierebbe la situazione, se non per il fatto che alla fine della trasformazione il risultato sarebbe una variazione di energia interna che, per tornare indietro, dovremmo convertire prima in calore e poi interamente in lavoro, la qual cosa viola egualmente il secondo principio. In tutti questi casi si parla di *irreversibilità meccanica*.

Altri tipi di irreversibilità meccanica, ma che non coinvolgono il lavoro di forze esterne, sono l'espansione libera di un gas, la rottura di un filo in tensione, lo scoppio di una bolla di sapone, ecc.; anche in questi casi il secondo principio può essere usato per dimostrare che la trasformazione non è reversibile. Ci sono poi casi di irreversibilità di processi che coinvolgono reazioni chimiche o miscelamento di sostanze.

Dall'applicazione del secondo principio a tutte le trasformazioni che avven-

gono in natura siamo portati a concludere che tutte le trasformazioni osservate sono irreversibili! In altri termini, gli enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius sintetizzano, in modi diversi, l'impossibilità di realizzare trasformazioni reversibili nei sistemi reali.

Dato però che lo stesso principio non dice nulla su quanto vicini o lontani possiamo essere dalla condizione di reversibilità in un dato processo, ha ancora senso porsi il problema di come sia possibile realizzare processi che siano un'approssimazione sempre migliore di trasformazioni reversibili. Per quanto abbiamo detto sopra, si tratterà di evitare reazioni chimiche, o contatti termici a temperature diverse, o attriti. Possiamo ad esempio immaginare un gas in un recipiente con pistone e muovere il pistone lentamente, tenendo il gas sempre a contatto con un serbatoio alla sua stessa temperatura, e eliminando il più possibile eventuali attriti tra le parti mobili. Possiamo quindi identificare una trasformazione reversibile come il caso limite di trasformazioni reali in cui tutte le cause di irreversibilità vengono ridotte al punto da essere rese trascurabili. In questo senso continueremo a parlare di trasformazioni reversibili.

Per la prima volta nello sviluppo della fisica incontriamo qui una legge, il secondo principio della termodinamica, che impone una direzione privilegiata del tempo nei fenomeni osservati. Il principio afferma che un certo processo da uno stato al tempo iniziale ad uno stato al tempo finale, avviene in quel modo solo in quel verso temporale; se volessimo invertire il processo cambiando il segno del tempo, troveremmo un processo diverso (che coinvolge cose diverse da quelle di prima). Passato e futuro sono quindi distinguibili nelle trasformazioni termodinamiche. Ciò non era vero nella meccanica newtoniana, dove le leggi sono simmetriche per inversione del tempo: invertendo il segno del tempo tutte le particelle percorrono semplicemente le stesse traiettorie all'indietro. C'è quindi un'apparente contraddizione tra la termodinamica e la meccanica, qualora si voglia vedere un sistema termodinamico come composto da molte particelle governate dalle leggi della meccanica. Di questo parleremo più avanti.

### 3.5 Teorema di Carnot

Supponiamo di avere a disposizione due soli serbatoi di calore (termostati) a temperature costanti e diverse,  $\theta_1 > \theta_2$ . È legittimo chiedersi quali siano, tra tutte le macchine termiche che operano con quei termostati, quelle che hanno il rendimento maggiore. La risposta può essere dedotta direttamente dal secondo principio ed è questa:

**Teorema di Carnot:** Nessuna macchina operante tra due termostati può avere rendimento maggiore di quello di una macchina reversibile operante tra gli stessi termostati.

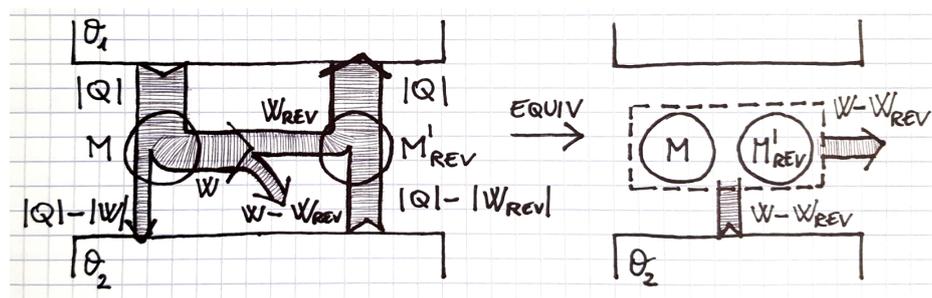


Figura 3.3: Una macchina  $M$  e una macchina reversibile  $M_{\text{rev}}$  operano tra gli stessi termostati. La macchina reversibile può essere invertita per farla funzionare come un frigorifero  $M'_{\text{rev}}$ . Il sistema composto dall'insieme di  $M$  e  $M'_{\text{rev}}$  viola il secondo principio se il calore scambiato con il serbatoio caldo è lo stesso in modulo e se il rendimento di  $M$  è maggiore del rendimento di  $M_{\text{rev}}$ .

Per dimostrarlo usiamo anche qui il ragionamento per assurdo. Supponiamo che la tesi sia falsa, cioè che esista una macchina termica  $M$  che abbia un rendimento maggiore di quello di una macchina reversibile  $M_{\text{rev}}$  tra gli stessi termostati. Mettiamo le due macchine fianco a fianco e le facciamo operare in modo che a ogni ciclo estraggano la stessa quantità di calore  $Q > 0$  dal serbatoio più caldo. Se il rendimento di  $M$  è  $\eta$  e quello di  $M_{\text{rev}}$  è  $\eta_{\text{rev}}$ , con  $\eta > \eta_{\text{rev}}$ , ne segue che il lavoro eseguito dalla macchina  $M$  è maggiore di quello eseguito dalla macchina reversibile, cioè  $W > W_{\text{rev}} > 0$ . Una macchina reversibile è un dispositivo che utilizza trasformazioni cicliche quasistatiche e le cui parti mobili non sono soggette ad attriti. Una tale macchina reversibile può essere fatta funzionare all'incontrario, con le stesse trasformazioni cambiate di verso. Per definizione di reversibilità, ciò implica semplicemente cambiare tutti i segni dei calori e del lavoro, senza cambiarne il modulo. Invertiamo quindi la macchina reversibile e trasformiamola in un frigorifero  $M'_{\text{rev}}$ . Per farlo funzionare utilizziamo parte del lavoro  $W$  prodotto dalla macchina  $M$ . Dato che il lavoro richiesto per far funzionare il frigorifero è  $W_{\text{rev}}$ , che è minore di  $W$ , ci avanza del lavoro. Questo significa che il sistema ciclico composto dalla combinazione di  $M$  e  $M'_{\text{rev}}$  si comporta come una macchina che esegue un lavoro positivo pari a  $W - W_{\text{rev}}$ . Tale sistema combinato scambia un calore nullo con il serbatoio caldo; infatti il serbatoio cede a  $M$  quello che riceve da  $M'_{\text{rev}}$  e possiamo eliminare il serbatoio, sostituendolo con uno scambio di calore interno al sistema. Lo scambio con il serbatoio freddo avviene cedendo ad esso un calore  $Q - W$ , tramite la macchina  $M$  e assorbendo da esso un calore  $Q - W_{\text{rev}}$  tramite il frigorifero  $M'_{\text{rev}}$ . Il risultato netto è che il sistema combinato assorbe un calore pari a  $W - W_{\text{rev}}$ , esattamente uguale al lavoro eseguito complessivamente. In conclusione, se la tesi del teorema è falsa, allora possiamo costruire un dispositivo che, con trasformazioni cicliche, trasforma

interamente in lavoro il calore assorbito da una sola sorgente, violando così il secondo principio della termodinamica. Dunque il secondo principio impone che sia  $\eta \leq \eta_{\text{rev}}$ , che coincide con l'enunciato del teorema.

Consideriamo il caso di due macchine reversibili tra gli stessi termostati, l'una di rendimento  $\eta_{1,\text{rev}}$  e l'altra di rendimento  $\eta_{2,\text{rev}}$ . Supponiamo per ipotesi che  $\eta_{1,\text{rev}} > \eta_{2,\text{rev}}$ . Allora possiamo applicare la stessa procedura di prima, invertendo il ciclo della macchina con rendimento minore per trasformarla in frigorifero e facendole funzionare assieme, con lo stesso calore scambiato con il termostato caldo. Come prima, otteniamo un dispositivo che viola il secondo principio. Di conseguenza l'ipotesi non è sostenibile e deve perciò valere  $\eta_{1,\text{rev}} \leq \eta_{2,\text{rev}}$ . Stavolta però la procedura è simmetrica, dato che entrambe le macchine sono invertibili. Dunque nemmeno la seconda macchina può avere un rendimento maggiore della prima, altrimenti potremmo invertire la prima e violare ancora il secondo principio. Ne concludiamo che vale anche  $\eta_{2,\text{rev}} \leq \eta_{1,\text{rev}}$  e l'unico modo per rendere compatibili i due risultati consiste nell'imporre che i due rendimenti siano uguali. Il risultato è il seguente

**corollario del teorema di Carnot:** Tutte le macchine reversibili operanti tra gli stessi due termostati hanno lo stesso rendimento.

Per dimostrarlo non abbiamo fatto alcuna ipotesi sul tipo di sistema termodinamico utilizzato, nè sul tipo di ciclo, purché reversibile. Riguardo al tipo di ciclo tuttavia, non ci sono molte scelte. Se si vogliono trasformazioni reversibili, e dunque quasistatiche, l'unico modo per realizzare un ciclo reversibile con due soli termostati consiste nel realizzare due trasformazioni isoterme alternate a due adiabatiche, indipendentemente dalla sostanza utilizzata. Il caso di un gas ideale l'abbiamo già trattato nel capitolo precedente e abbiamo visto che il suo rendimento dipendeva solo dalla temperatura dei termostati. Il corollario precedente ha un valore più generale ed ha implicazioni importanti.

## 3.6 Temperatura assoluta

Come abbiamo appena visto, il secondo principio della termodinamica impone che il rendimento di una macchina termica reversibile che opera tra due termostati assegnati non dipenda dalle caratteristiche della macchina (cioè dal tipo di sostanza termodinamica utilizzata, o dai valori delle coordinate degli stati iniziali, finali o intermedi, ecc.). Una macchina reversibile avrà un rendimento  $\eta_{\text{rev}}$  che è lo stesso per tutte:

$$\eta_{\text{rev}} = \left( \frac{W}{Q_{\text{as}}} \right)_{\text{rev}} = 1 - \left( \frac{|Q_{\text{ced}}|}{|Q_{\text{as}}|} \right)_{\text{rev}} \quad (3.1)$$

dove la seconda eguaglianza viene dal primo principio. Dato che  $\eta$  non dipende dalla macchina scelta, nemmeno il rapporto  $(|Q_{\text{ced}}|/|Q_{\text{as}}|)_{\text{rev}}$  dipende dalla macchina. L'unico modo per cambiare questo rapporto sta nel cambiare le proprietà dei due termostati, ma l'unica proprietà di un termostato è la sua temperatura, essendo ogni altra eventuale proprietà irrilevante ai fini del funzionamento della macchina termica. Concludiamo quindi che il rapporto  $(|Q_{\text{ced}}|/|Q_{\text{as}}|)_{\text{rev}}$  contiene solo informazioni sulla temperatura dei termostati e potremmo cercare una relazione funzionale tra calori scambiati e temperature misurando i calori in Joule, con opportuni strumenti, e misurando le temperature con scale di temperature note, ad esempio con la scala dei termometri a gas. Per il ciclo di Carnot di un gas ideale questa procedura porta al risultato  $(|Q_{\text{ced}}|/|Q_{\text{as}}|)_{\text{carnot}} = \theta_2/\theta_1$ , essendo  $\theta_1$  la temperatura del termostato più caldo.

È importante sottolineare che il teorema di Carnot non fa riferimento ad alcuna scala di temperatura particolare. Potremmo dunque ribaltare il ragionamento: se il rapporto  $(|Q_{\text{ced}}|/|Q_{\text{as}}|)_{\text{rev}}$  contiene solo informazioni sulla temperatura dei termostati, allora possiamo usare questo rapporto come definizione di temperatura! Prendiamo un termostato preparato ad un punto fisso di una sostanza, arbitrariamente scelto, e stabiliamo per questo una temperatura convenzionale. Poi prendiamo un secondo termostato di temperatura incognita. Per misurare questa, inseriamo tra i due termostati una macchina termica reversibile e misuriamo in Joule i calori scambiati in un ciclo con l'uno e con l'altro; ne prendiamo il rapporto e lo eguagliamo, per definizione, al rapporto di temperature nella nuova scala. Per tradurre questo ragionamento in simboli, indichiamo con  $T$  questa nuova temperatura, con  $T_0$  la temperatura convenzionale del punto fisso della scala e  $|Q|$  e  $|Q_0|$  i moduli dei calori scambiati con i due termostati, allora possiamo scrivere

$$\frac{T}{T_0} \equiv \left( \frac{|Q|}{|Q_0|} \right)_{\text{rev}} . \quad (3.2)$$

Come avevamo fatto per la temperatura dei termometri a gas, possiamo usare come punto di fisso il punto triplo dell'acqua e, per comodità, assegnargli anche lo stesso valore: 273.16 K. Dunque la temperatura di un termostato generico può essere determinata in questo modo

$$T \equiv (273.16 \text{ K}) \left( \frac{|Q|}{|Q_0|} \right)_{\text{rev}} , \quad (3.3)$$

dove  $|Q_0|$  è il calore scambiato con il serbatoio al punto triplo dell'acqua e  $|Q|$  quello scambiato con il serbatoio alla temperatura  $T$  da misurare.

Dato che per misurare il rapporto dei calori possiamo prendere una macchina reversibile qualsiasi, appare evidente che la temperatura così misurata non

dipende dalle proprietà di alcuna sostanza. Per questo si chiama *temperatura assoluta*. La misura della temperatura assoluta non richiede alcuna assunzione sulle proprietà di dilatazione termica dei solidi, o sulle proprietà elettriche delle giunzioni, o sull'equazione di stato dei gas. Non serve nulla di tutto questo; quello che serve è realizzare trasformazioni cicliche che siano il più possibile vicine alla condizione di reversibilità, usando quindi trasformazioni quasistatiche e con attriti trascurabili, e non esiste alcun limite di principio su quanto vicini si possa essere a tale condizione.

Notiamo che il ciclo di Carnot di un gas ideale è un caso particolare di macchina reversibile che opera tra due termostati. Dunque, il rapporto dei calori scambiati in un ciclo di Carnot, per definizione di temperatura assoluta, vale

$$\left(\frac{|Q_2|}{|Q_1|}\right)_{\text{carnot}} = \frac{T_2}{T_1}, \quad (3.4)$$

dove  $T_1$  e  $T_2$  sono le temperature dei termostati con  $T_1 > T_2$ . D'altra parte, usando la scala dei termometri a gas e le proprietà di un gas ideale, avevamo anche trovato che

$$\left(\frac{|Q_2|}{|Q_1|}\right)_{\text{carnot}} = \frac{\theta_2}{\theta_1}, \quad (3.5)$$

dove  $\theta_1$  e  $\theta_2$  sono le temperature dei termostati, ma stavolta nella scala dei termometri a gas. Da queste due relazioni concludiamo che

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (3.6)$$

e, avendo scelto lo stesso valore di temperatura per il punto triplo dell'acqua, possiamo dire che le due scale di temperatura coincidono. Allora ci si potrebbe chiedere perché abbiamo fatto lo sforzo di definire una nuova scala. La ragione è semplice: dei termometri a gas possiamo fidarci solo fino ad un certo punto. Sotto una certa temperatura qualsiasi gas tende a liquefare e, ancor prima che accada, la sua equazione di stato non è detto che sia ben riprodotta dall'equazione di stato di un gas ideale. Il termometro a gas assume a priori l'applicabilità dell'equazione  $PV = nR\theta$  per poter misurare  $\theta$ . La scala assoluta invece non richiede nulla e può essere usata anche dove i termometri a gas non funzionano. Una conseguenza è che, mentre per un gas ideale possiamo semplicemente sostituire  $\theta$  con  $T$  ovunque e nulla cambia alle sue proprietà, con la nuova scala possiamo indagare le proprietà delle sostanze reali anche in regimi inaccessibili agli altri termometri; ad esempio, possiamo verificare le deviazioni dalla legge  $PV = nRT$  anche per gas rarefatti a temperature basse. Un approfondimento sulla relazione formale tra la temperatura assoluta  $T$  e le scale empiriche di temperatura è dato nell'Appendice B.

Per come abbiamo definito  $T$  vediamo che la temperatura assoluta è un numero reale non negativo. Ma qual è il significato di  $T = 0$ ? Mentre per

la scala dei termometri a gas questa domanda non aveva significato, perché implicava una estrapolazione a regimi inaccessibili ai termometri, qui possiamo provare a dare una risposta. Un corpo a temperatura  $T = 0$ , se esistesse, potrebbe essere usato come termostato freddo per una macchina reversibile che opera con due termostati, di cui uno a temperatura  $T_1 > 0$  e l'altro, appunto, a  $T_2 = T = 0$ . In tal caso otterremmo, per definizione,

$$\left(\frac{|Q_2|}{|Q_1|}\right)_{\text{rev}} = \frac{T_2}{T_1} = 0. \quad (3.7)$$

per qualsiasi quantità di calore  $Q_1$  estratta dal termostato caldo. Questo implica che  $|Q_2| = 0$ , cioè la macchina non scambia alcun calore con il termostato freddo. Dunque avremo una macchina che operando di fatto con un solo termostato, trasforma  $Q_1$  interamente in lavoro, violando il secondo principio della termodinamica. In altri termini, il secondo principio nega la possibilità di avere corpi a temperatura  $T = 0$ . Si parla perciò di zero assoluto come minimo irraggiungibile della scala di temperature.

Il fatto che  $T = 0$  sia irraggiungibile non impedisce che ci si possa avvicinare a piacere. Possiamo quindi realizzare sistemi che si trovano a temperature molto prossime a  $T = 0$  e possiamo raffreddarli ancora usando macchine frigorifere. Su questa strada però incontriamo un ostacolo che riguarda la prestazione dei frigoriferi. Se prendiamo due termostati a temperatura  $T_1$  e  $T_2$  con  $T_1 > T_2$  e ci mettiamo in mezzo una macchina frigorifera reversibile (basta invertire una macchina termica reversibile), questa opererà con un coefficiente di prestazione

$$\omega_{\text{rev}} = \left(\frac{|Q_2|}{|W|}\right)_{\text{rev}} = \left(\frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}\right)_{\text{rev}} = \frac{1}{\left(\frac{|Q_1|}{|Q_2|}\right)_{\text{rev}} - 1}, \quad (3.8)$$

e dalla definizione di  $T$  segue che

$$\omega_{\text{rev}} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (3.9)$$

A questo punto notiamo che, se lo scopo del frigorifero è quello di estrarre calore dal serbatoio freddo e la temperatura di quest'ultimo è prossima a  $T = 0$ , la prestazione del frigorifero tende ad annullarsi. Il fatto che il frigorifero abbia un coefficiente di prestazione che si annulla nel limite  $T_2 \rightarrow 0$ , implica che, per una potenza assegnata (lavoro per unità di tempo), il tempo necessario per estrarre calore dal serbatoio freddo per abbassarne ulteriormente la temperatura tende all'infinito. In questo modo non raggiungeremo mai  $T = 0$ , consistentemente con il secondo principio.

### 3.7 Teorema di Clausius

Consideriamo due macchine, una generica e l'altra reversibile, che operano tra gli stessi termostati di temperatura  $T_1$  e  $T_2$  con  $T_1 > T_2$ . Il teorema di Carnot ci dice che  $\eta \leq \eta_{\text{rev}}$ , ovvero

$$1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \left( \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \right)_{\text{rev}}, \quad (3.10)$$

che equivale a

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} \geq \left( \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \right)_{\text{rev}}. \quad (3.11)$$

D'altra parte, per definizione di temperatura assoluta, il rapporto a destra è proprio il rapporto delle temperature, e dunque

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} \geq \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.12)$$

La stessa disuguaglianza può essere scritta così:

$$\frac{|Q_2|}{T_2} \geq \frac{|Q_1|}{T_1}. \quad (3.13)$$

Ora togliamo i moduli usando il fatto che i due calori hanno segno opposto, con  $Q_2$  negativo; dunque

$$-\frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}, \quad (3.14)$$

ovvero

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (3.15)$$

Se entrambe le macchine fossero reversibili, i loro rendimenti sarebbero uguali e quindi si otterrebbe l'eguaglianza

$$\frac{Q_{1,\text{rev}}}{T_1} + \frac{Q_{2,\text{rev}}}{T_2} = 0. \quad (3.16)$$

Queste due ultime relazioni sono interessanti: la somma dei calori (presi con il loro segno) scambiati con i due termostati, ciascuno diviso per la temperatura del termostato, non è mai positiva, e se la macchina è reversibile la somma è nulla.

Ci chiediamo se lo stesso risultato possa essere esteso a macchine termiche che operano con  $N$  serbatoi, con  $N$  qualsiasi. Consideriamo quindi una macchina generica  $M$  costituita da un sistema termodinamico che opera ciclicamente scambiando i calori  $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$  con termostati a temperatura  $T_1, T_2, T_3, \dots$

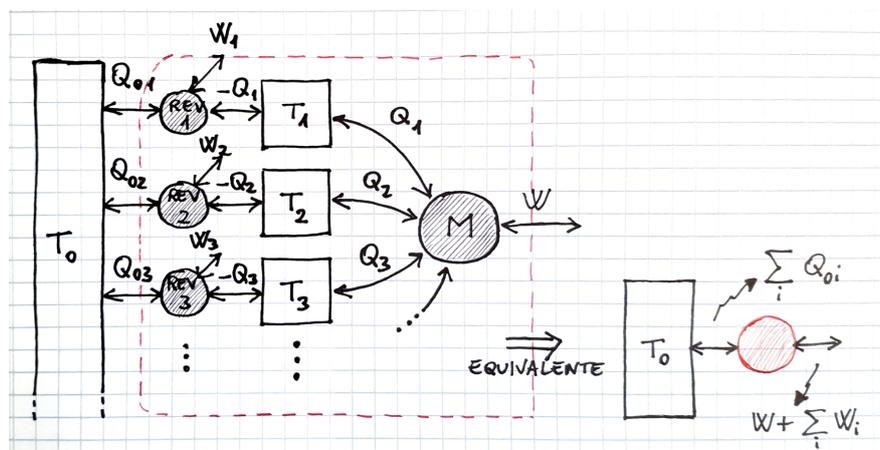


Figura 3.4: Schema utilizzato per dimostrare la disuguaglianza di Clausius. Una macchina  $M$  opera scambiando calori con  $N$  serbatoi a temperatura  $T_1, T_2, T_3$ , eccetera. Aggiungiamo  $N$  macchine reversibili che assorbono da ciascun serbatoio (o cedono al serbatoio), esattamente il calore che questo aveva assorbito dal sistema (o ceduto al sistema) che compie il ciclo in  $M$ . Tutte queste macchine reversibili usano come secondo serbatoio uno stesso termostato ausiliario a temperatura  $T_0$ . L'insieme degli elementi racchiusi dalla curva rossa tratteggiata si comporta come un'unica macchina monoterma e il segno del calore complessivamente scambiato con il termostato a temperatura  $T_0$  è fissato dal secondo principio della termodinamica.

I termostati siano  $N$  e il lavoro eseguito dal sistema termodinamico in un ciclo sia  $W$ .

Ora, per ognuno dei termostati precedenti prendiamo una macchina reversibile che opera tra questo e un nuovo termostato ausiliario di temperatura  $T_0$ . Facciamo in modo che, ad ogni ciclo della macchina  $M$ , anche la  $i$ -esima macchina reversibile compia un ciclo scambiando un calore  $-Q_i$  con il termostato a temperatura  $T_i$  e un calore  $Q_{0i}$  con il termostato ausiliario, eseguendo un lavoro  $W_i$ . In questo modo, quando  $Q_i$  è positivo, il calore che la macchina  $M$  estrae dal termostato  $i$ -esimo è uguale al calore che la macchina reversibile  $i$ -esima cede allo stesso termostato, rendendo di fatto il termostato inutile. Altrettanto se  $Q_i$  è negativo, nel qual caso il calore che la macchina  $M$  cede al termostato viene prelevato dalla macchina reversibile. Ora, se consideriamo l'insieme costituito dalla macchina  $M$ , dagli  $N$  termostati originari, e dalle  $N$  macchine reversibili, tutto questo si comporta come un unico sistema che opera in modo ciclico. Questa nuova macchina termica complessiva opera usando un solo termostato esterno, quello ausiliario a temperatura  $T_0$  con cui scambia un calore pari a  $\sum_i Q_{0i}$ , eseguendo un lavoro pari a  $W + \sum_i W_i$ . Essendo una macchina monoterma, il secondo principio impone che il lavoro fatto sia negativo e il calore anche; se fossero positivi, avremmo un ciclo che converte il calore prelevato da una sola sorgente interamente in lavoro, violando l'enunciato di

Kelvin-Planck. Dunque deve valere

$$\sum_{i=1}^N Q_{0i} \leq 0. \quad (3.17)$$

Ora, ricordiamoci la relazione (3.16) che lega i calori scambiati con i termostati da una macchina reversibile. La stessa relazione scritta per la macchina reversibile  $i$ -esima diventa

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{(-Q_i)}{T_i} = 0, \quad (3.18)$$

ovvero

$$Q_{0i} = T_0 \frac{Q_i}{T_i}; \quad (3.19)$$

inserendo quest'ultima espressione nella diseuguaglianza precedente e tenendo conto che  $T_0$  è positiva, otteniamo infine

$$\boxed{\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0}. \quad (3.20)$$

Questo è il risultato che cercavamo e che generalizza la precedente diseuguaglianza (3.15) al caso di più di due termostati: se si prende il calore scambiato dal sistema con ciascun termostato, lo si divide per la temperatura del termostato e si fa la somma algebrica (tenendo conto dei segni dei calori e non solo dei moduli) si ottiene una quantità negativa o al più nulla. La diseuguaglianza appena trovata è del tutto generale e vale per qualsiasi trasformazione ciclica di un sistema termodinamico che scambi calore con un numero arbitrario di termostati. Per dimostrarla, infatti, non abbiamo fatto alcuna ipotesi sul tipo di macchina  $M$  utilizzata.

Se il ciclo  $M$  fosse reversibile, otterremmo lo stesso risultato: la somma  $\sum_i Q_i/T_i$  non può essere positiva. Ma in tal caso abbiamo un vincolo ulteriore. Infatti un ciclo reversibile, per definizione, può essere invertito senza modificare i moduli del lavoro e dei calori, ma cambiando solo il loro segno. Dunque se abbiamo un ciclo  $M$  in cui la somma  $\sum_i Q_i/T_i$  è negativa, allora invertendolo otterremmo un nuovo ciclo in cui la somma diventa positiva, e avremmo così trovato un ciclo che viola il secondo principio. Per risolvere il problema, l'unica possibilità che ci resta è che la somma sia sempre nulla se  $M$  è reversibile:

$$\boxed{\sum_{i=1}^N \frac{Q_{i,\text{rev}}}{T_i} = 0}. \quad (3.21)$$

Osserviamo poi che il ragionamento che ci ha portato alla diseuguaglianza (3.20) funziona con  $N$  qualsiasi, anche con  $N \rightarrow \infty$ . In questo limite, il calore

scambiato con ciascun termostato diventa infinitesimo e la somma diventa un integrale:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (3.22)$$

e nel caso di un ciclo reversibile

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (3.23)$$

In queste espressioni, il simbolo  $\oint$  indica una integrazione eseguita lungo un percorso chiuso nello spazio delle coordinate termodinamiche. La temperatura  $T$  è la temperatura del termostato con cui il sistema è in contatto termico in un certo punto del ciclo e  $\delta Q$  è il calore che il sistema scambia con quel termostato. La relazione (3.22) è detta *diseguaglianza di Clausius*, di cui la (3.20) ne rappresenta la versione discreta, e l'uguaglianza (3.23) è detta teorema di Clausius.

### 3.8 Entropia

Il teorema di Clausius può essere usato per definire una nuova funzione di stato. Per farlo cominciamo con il considerare due stati di equilibrio A e B generici di un sistema qualsiasi. Supponiamo di andare da A a B compiendo una trasformazione termodinamica reversibile lungo un percorso 1, e poi di tornare da B ad A con un'altra trasformazione reversibile lungo un percorso 2. Il teorema di Clausius dice che

$$0 = \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \left( \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \right)_1 + \left( \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \right)_2, \quad (3.24)$$

dove abbiamo separato i contributi delle due trasformazioni. Dato che si tratta di trasformazioni reversibili, possiamo calcolare il secondo integrale invertendo il verso di percorrenza del percorso, cambiando il segno di  $\delta Q$  e invertendo gli estremi:

$$0 = \left( \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \right)_1 - \left( \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \right)_2 \quad (3.25)$$

da cui

$$\left( \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \right)_1 = \left( \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \right)_2. \quad (3.26)$$

Siccome i percorsi sono del tutto generici, siamo portati a concludere che l'integrale

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.27)$$

non dipende dalla trasformazione eseguita tra A e B, purché sia reversibile, ma dipende soltanto dalle coordinate dei punti di equilibrio iniziale e finale. Possiamo così definire una funzione di stato, che indichiamo con la lettera  $S$  e che chiamiamo entropia, in modo che

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (3.28)$$

La quantità  $\Delta S = S(B) - S(A)$  è la differenza di entropia tra i due stati. In sintesi

L'entropia di un sistema è una funzione delle sue coordinate termodinamiche tale che la differenza tra i suoi valori in due stati assegnati è uguale all'integrale di  $\delta Q_{\text{rev}}/T$  eseguito lungo una qualsiasi trasformazione reversibile che li connette.

Nel caso in cui A e B differiscano per variazioni infinitesime delle coordinate, allora la differenza di entropia si riduce al differenziale

$$dS = \frac{(\delta Q)_{\text{rev}}}{T}, \quad (3.29)$$

e notiamo che, benché  $\delta Q$  non sia un differenziale esatto, il rapporto  $\delta Q_{\text{rev}}/T$  lo è, essendo esprimibile come variazione di una funzione di stato al primo ordine nelle coordinate.

Avendo definito  $S$  tramite una differenza, essa è definita a meno di una costante additiva. Come già avevamo visto per l'energia interna, questo non è un problema dato che siamo interessati alle leggi che governano le trasformazioni, e nelle trasformazioni contano solo le variazioni delle funzioni di stato, non il loro valore assoluto.

Per come è stata definita, l'entropia si misura in  $J/K$ . Il suo significato fisico non appare di immediata comprensione. Al solito usiamo il gas ideale come sistema più semplice su cui testare le leggi generali che, mano a mano, stiamo introducendo.

### 3.9 Entropia di un gas ideale

Ricordiamo le proprietà di un gas ideale discusse in sezione 2.8 e in particolare le due espressioni (2.19) e (2.26) del primo principio in forma differenziale per trasformazioni infinitesime quasistatiche. In assenza di forze dissipative, tali

trasformazioni sono anche reversibili. Riscriviamo la prima delle due usando la temperatura assoluta al posto della temperatura dei termometri a gas,

$$\delta Q_{\text{rev}} = n c_V dT + P dV, \quad (3.30)$$

e usiamo la definizione del differenziale dell'entropia,  $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ , per scrivere

$$dS = n c_V \frac{dT}{T} + \frac{P dV}{T}; \quad (3.31)$$

poi usiamo l'equazione di stato per sostituire la pressione con  $nRT/V$ , in modo da ottenere

$$dS = n c_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}. \quad (3.32)$$

Ora, dati due stati di equilibrio qualsiasi A e B qualsiasi, la variazione di entropia  $\Delta S = S(B) - S(A)$  può essere calcolata integrando  $dS$  lungo una trasformazione reversibile in cui  $T$  e  $V$  sono ben definite, istante per istante. Dunque

$$\Delta S = n c_V \int_A^B \frac{dT}{T} + nR \int_A^B \frac{dV}{V} = n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (3.33)$$

Questo risultato è equivalente a dire che l'entropia di un gas ideale, come funzione delle due coordinate  $T$  e  $V$ , vale

$$\boxed{S(T, V) = n c_V \ln T + nR \ln V + \text{cost}}, \quad (3.34)$$

che può essere visto come l'integrale indefinito dell'espressione (3.32). Notiamo, per inciso, che quest'ultima espressione rappresenta la forma matematica dell'entropia come funzione di  $T$  e  $V$ , ma ha senso fisico solo quando viene usata per calcolare differenze di entropia, nel qual caso la costante arbitraria sparisce e gli argomenti dei logaritmi diventano rapporti di grandezze dimensionalmente omogenee.

In modo analogo possiamo prendere l'altra versione del primo principio

$$\delta Q_{\text{rev}} = n c_P dT - V dP \quad (3.35)$$

e usare ancora la definizione del differenziale dell'entropia,  $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ , per scrivere

$$dS = n c_P \frac{dT}{T} + \frac{V dP}{T}; \quad (3.36)$$

poi possiamo usare l'equazione di stato per sostituire il volume con  $nRT/P$ , in modo da ottenere

$$dS = n c_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}. \quad (3.37)$$

Integrando lungo una trasformazione da A a B si ottiene

$$\Delta S = nc_P \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{P_B}{P_A}, \quad (3.38)$$

che è equivalente a

$$\boxed{S(T, P) = nc_P \ln T - nR \ln P + \text{cost}}. \quad (3.39)$$

L'equivalenza delle due espressioni (3.33) e (3.38) è assicurata dall'equazione di stato e della relazione di Mayer,  $c_P = c_V + R$ .

Da queste espressioni è facile vedere che l'entropia è una grandezza estensiva, essendo proporzionale alla quantità di sostanza (numero di moli). Inoltre, le stesse espressioni permettono di evidenziare un legame diretto tra i calori specifici e l'entropia. Ad esempio, possiamo prendere la (3.34) e calcolare la derivata rispetto a  $T$ , a  $V$  costante, per ottenere

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = nc_V \frac{1}{T}, \quad (3.40)$$

ovvero

$$\boxed{c_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}. \quad (3.41)$$

Analogamente possiamo derivare la (3.39) rispetto a  $T$ , a  $P$  costante, per ottenere

$$\boxed{c_P = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}. \quad (3.42)$$

Per comprendere meglio il comportamento dell'entropia, consideriamo due stati di equilibrio A e B che stanno su una isoterma quasistatica nel diagramma  $P$ - $V$ . Per calcolare la differenza di entropia tra i due stati possiamo usare la relazione (3.33) con  $T_B = T_A$ ; troviamo

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (3.43)$$

Questo significa che espandendo il gas ideale in modo reversibile da un volume  $V_A$  ad un volume  $V_B$ , la sua entropia aumenta proporzionalmente al logaritmo del volume. Ad esempio, espandendo una mole di gas da un volume  $V$  a un volume  $2V$ , la variazione di entropia è  $\Delta S = R \ln 2 = 5.76 \text{ J/K}$ .

Ovviamente possiamo compiere un'espansione tra gli stessi stati A e B anche con trasformazioni diverse, reversibili o meno. Ad esempio possiamo espandere prima in modo quasistatico adiabatico fino a  $V_C = V_B$ , lungo una curva con  $PV^\gamma = \text{costante}$  ovvero  $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$ , con  $\gamma > 1$ , al termine

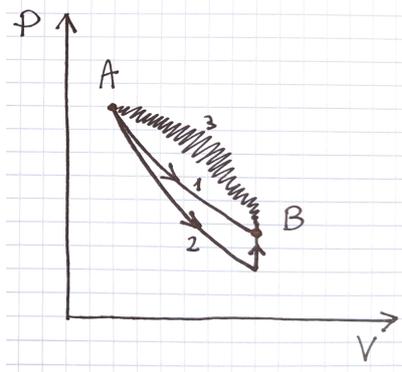


Figura 3.5: Da uno stato di equilibrio A di un gas ideale possiamo raggiungere uno stato B con diverse trasformazioni. Ad esempio, se A e B stanno sulla stessa isoterma, possiamo compiere una isoterma reversibile (linea 1), oppure una adiabatica reversibile seguita da una isocora reversibile (linea 2), oppure un'espansione libera adiabatica (tratto ondulato 3) irreversibile. La variazione di entropia, per definizione, è la stessa.

della quale il gas avrà una temperatura pari a  $T_C = T_A(V_A/V_B)^{\gamma-1} < T_A$ ; a quel punto possiamo scaldare il gas fino a  $T_B = T_A$  con una isocora quasistatica. Per definizione, la variazione di entropia deve essere la stessa di prima. Volendo verificarlo, possiamo ragionare in questo modo. Durante l'espansione adiabatica AC il gas non scambia calore con alcun termostato e dunque  $\delta Q = 0$ , da cui  $dS = 0$  in ogni tratto della trasformazione; un'adiabatica quasistatica è perciò una trasformazione isoentropica (l'entropia è la stessa in tutti i punti della curva che rappresenta la trasformazione). Durante l'isocora CB invece l'entropia aumenta secondo la relazione (3.33) presa a  $V$  costante. La variazione di entropia complessiva coincide con quella dell'isocora ed è

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_B}{T_C} = nc_V \ln \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = nc_V(\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A}; \quad (3.44)$$

ma essendo  $\gamma - 1 = (c_P - c_V)/c_V = R/c_V$ , si riottiene la stessa espressione ottenuta per l'isoterma quasistatica. Potremmo ripetere lo stesso giochetto per qualsiasi trasformazione tra A e B. Per definizione,  $\Delta S$  non può dipendere dal tipo di trasformazione scelta. Dipende solo da A e B!

Lo stesso vale anche per trasformazioni non-quasistatiche, irreversibili. Ad esempio possiamo connettere gli stessi due stati A e B di prima con un'espansione libera adiabatica. Prendiamo il gas inizialmente a temperatura  $T_A$  e volume  $V_A$  e improvvisamente gli mettiamo a disposizione tutto il volume  $V_B$ , ad esempio rimuovendo un setto che separa le due parti di un contenitore, o aprendo un rubinetto che le mette in connessione. Questa è l'espansione libera che avevamo già discusso quando parlavamo dell'energia interna di un gas ideale. Avevamo detto che la temperatura del gas non cambia e avevamo usato

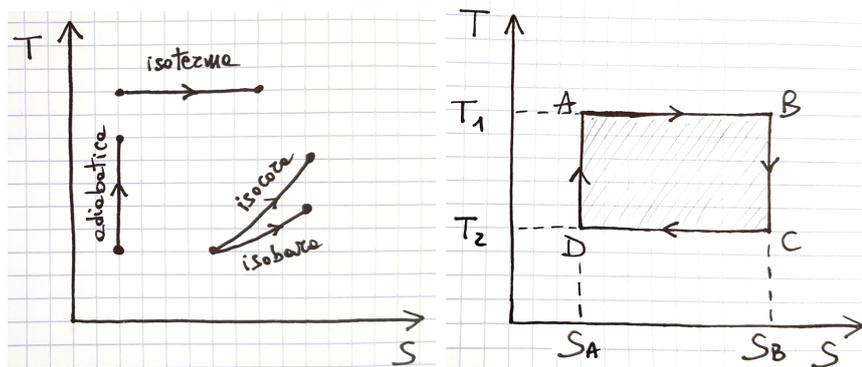


Figura 3.6: A sinistra: esempi di trasformazioni reversibili di un gas ideale rappresentate nel diagramma  $T$ - $S$ . A destra: ciclo di Carnot. L'area del rettangolo è uguale al calore scambiato con i termostati.

questa informazione empirica per concludere che l'energia interna è funzione solo della temperatura. Dunque  $T_B = T_A$  e i due stati si trovano lungo la stessa isoterma, anche se la trasformazione è adiabatica (ma non quasistatica però!). La variazione di entropia è ancora la (3.43), come dev'essere, visto che A e B sono gli stessi di prima.

Attenzione a non farsi trarre d'inganno dalla tentazione di calcolare l'integrale  $\int \delta Q/T$  lungo l'espansione libera adiabatica e identificarlo con la variazione di entropia. Non funziona. La variazione di entropia è l'integrale  $\int \delta Q_{\text{rev}}/T$  solo se calcolato lungo trasformazioni reversibili. Per trasformazioni irreversibili non è detto nemmeno che si possa calcolare quell'integrale; e se si riesce, non è la variazione di entropia. Nel caso dell'espansione libera adiabatica, l'integrale  $\int \delta Q/T$  vale semplicemente zero, dato che il calore scambiato è nullo.

### 3.10 Diagrammi $T$ - $S$

Quanto appena discusso per il gas ideale ci suggerisce una modalità alternativa di rappresentare le trasformazioni usando l'entropia. In particolare, si può introdurre il piano individuato dai valori di  $S$  e  $T$ , usando  $S$  in ascissa e  $T$  in ordinata. In tale diagramma, una trasformazione isoentropica, cioè adiabatica reversibile, è rappresentata da un segmento verticale, mentre una isoterma è un segmento orizzontale. Un ciclo di Carnot di un gas ideale ABCD, che opera tra due temperature  $T_1 > T_2$ , sarà dunque rappresentato da un rettangolo.

Dato che  $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ , si può scrivere  $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$ . Ne segue che l'integrale  $\int TdS$  eseguito lungo una trasformazione reversibile nel diagramma  $T$ - $S$ , che coincide con l'area sottesa dalla curva (presa con segno positivo o

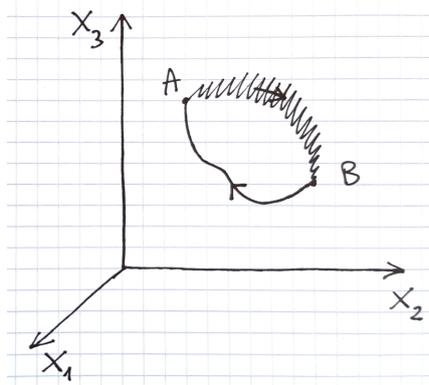


Figura 3.7: Ciclo termodinamico composto da una trasformazione qualsiasi AB e una trasformazione reversibile BA, per un generico sistema descritto da coordinate termodinamiche  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ .

negativo a seconda del verso di percorrenza), è uguale alla somma algebrica dei calori scambiati con i termostati. Nel caso del ciclo di Carnot, l'integrale fornisce l'area del rettangolo che lo rappresenta nel diagramma  $T$ - $S$ , ovvero  $Q = (T_1 - T_2)(S(B) - S(A)) = (T_1 - T_2)nR \ln(V_B/V_A)$ , che è proprio la somma dei calori scambiati nelle due isoterme.

Per quanto riguarda le trasformazioni isocore e isobare, sempre di un gas ideale, esse sono rappresentate da curve monotone la cui pendenza è determinata dai calori specifici  $c_V$  e  $c_P$  tramite le relazioni (3.41) e (3.42). Le curve sono esponenziali e possono essere ottenute invertendo le espressioni (3.34) e (3.39), l'una a  $V$  costante, l'altra a  $P$  costante, per ricavare  $T$  in funzione di  $S$ .

### 3.11 Entropia di un sistema isolato

Consideriamo un sistema termodinamico e facciamo in modo che il sistema esegua una sequenza di una trasformazione qualsiasi AB e una trasformazione reversibile BA. La disuguaglianza di Clausius (3.22) applicata a questo ciclo può essere scritta così :

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (3.45)$$

Il secondo integrale, dato che è calcolato lungo una reversibile, può essere anche calcolato invertendo gli estremi e il verso di percorrenza, cambiando semplicemente il segno dell'integrale. Dunque

$$0 \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (3.46)$$

Ma il secondo integrale, per la definizione (3.28), è proprio la differenza di entropia  $\Delta S = S(B) - S(A)$  tra gli stati A e B, da cui segue che

$$0 \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \Delta S, \quad (3.47)$$

o anche

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.48)$$

Questa disuguaglianza vale per qualsiasi trasformazione tra due stati generici A e B di un qualsiasi sistema termodinamico. Lo stesso risultato in forma differenziale diventa

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (3.49)$$

e vale per qualsiasi trasformazione infinitesima di qualsiasi sistema.

Se la trasformazione da A a B viene eseguita avendo isolato termicamente il sistema dall'ambiente, allora il calore  $\delta Q$  è nullo durante la trasformazione e la disuguaglianza precedente diventa

$$\boxed{\Delta S \geq 0}. \quad (3.50)$$

Dato che la trasformazione è del tutto generica, gli stati A e B sono arbitrari e il sistema è un qualsiasi sistema, purchè isolato, possiamo concludere che

in qualsiasi trasformazione di un sistema isolato l'entropia non può mai diminuire.

Questa affermazione, espressa in forma matematica dalla disuguaglianza (3.50), è nota come legge dell'aumento dell'entropia.

È anche interessante notare che la stessa legge si applica all'universo, inteso nel senso termodinamico, come insieme di tutti i sistemi che compiono trasformazioni, si scambiano calori, ed eseguono lavoro interagendo con apparati meccanici. L'universo termodinamico, così definito, è un sistema isolato per definizione, e dunque per esso vale

$$\boxed{\Delta S_{\text{univ}} \geq 0}, \quad (3.51)$$

in qualsiasi trasformazione che abbia luogo in natura. In ogni processo naturale, il contenuto di entropia dell'universo aumenta o al più rimane costante. Se il processo fosse reversibile, rimarrebbe costante. La legge dell'aumento dell'entropia (detta anche principio dell'entropia) è una diretta conseguenza del secondo principio della termodinamica, anzi, possiamo dire che si tratta

di una formulazione in forma matematica del principio stesso. Una violazione della disuguaglianza (3.51) è equivalente alla violazione degli enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius.

Una conseguenza di questi ragionamenti sull'aumento dell'entropia è che la quantità  $\Delta S_{\text{univ}}$  può essere intesa come una stima di quanto una trasformazione sia lontana dalla condizione di reversibilità. Per capirlo facciamo alcuni esempi.

Cominciamo dalla solita espansione libera adiabatica di un gas ideale, che inizialmente occupa un volume  $V_A$  e poi viene lasciato libero di occupare un volume  $V_B$ , essendo tutte le pareti adiabatiche. Si tratta quindi di un sistema isolato termicamente a cui si applicano entrambe le condizioni precedenti. La sua entropia aumenta perché gli stati A e B hanno la stessa temperatura e l'espressione (3.34) dà  $\Delta S_{\text{sist}} = nR \ln(V_B/V_A)$ , che è positiva se  $V_B > V_A$ . La variazione di entropia dell'universo è la somma di quella del sistema più quella dell'ambiente

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}}, \quad (3.52)$$

ma quella dell'ambiente è nulla in questo caso dato che non c'è alcun serbatoio di calore coinvolto nella trasformazione. Dunque anche la variazione di entropia dell'universo è positiva e lo è tanto di più quanto più grande è il rapporto dei volumi. Notiamo anche che una compressione libera, cioè il passaggio spontaneo del gas da un volume maggiore a un volume minore, senza interventi esterni, violerebbe la legge di aumento dell'entropia. In effetti, un tale processo non viene mai osservato. Esso violerebbe anche l'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio dato che, se un gas si comprimesse da solo da un volume maggiore ad uno minore, potremmo riportarlo allo stato iniziale con un'espansione isoterma quasistatica, usando un solo termostato e con ciò realizzando una macchina monoterma.

Come secondo esempio prendiamo sistema generico, che sia isolato termicamente, che sia soggetto ad una pressione costante e che interagisca con un apparato meccanico in grado di compiere lavoro. Potrebbe trattarsi ad esempio di un sistema di palette che dissipano energia meccanica per attrito viscoso in un fluido, oppure superfici rivide che dissipano energia meccanica per attrito radente, o un resistore che dissipa energia elettrica per effetto Joule, o altro, non importa. Supponiamo che l'apparato, agendo per un certo tempo, esegua sul sistema un lavoro pari in modulo a  $|W|$  e che, a seguito di tale lavoro, il sistema abbia alzato la sua temperatura da  $T_A$  a  $T_B$ . Per calcolarci la variazione di entropia del sistema dobbiamo calcolare l'integrale  $\int \delta Q_{\text{rev}}/T$  lungo una trasformazione reversibile che connetta gli stati iniziale e finale. Il modo più semplice è quello di riscaldare lo stesso sistema, a pressione costante usando infiniti serbatoi con temperature crescenti comprese tra  $T_A$  e  $T_B$ , in modo che ciascun serbatoio di temperatura  $T$  ceda al sistema un calore infinitesimo  $\delta Q_{\text{rev}}$ . Questo calore produrrà un aumento di temperatura infinitesimo  $dT$  che, per definizione di calore specifico a pressione costante (che assumiamo costan-

te), è legato a  $\delta Q_{\text{rev}}$  dalla relazione  $\delta Q_{\text{rev}} = nc_P dT$ . Dunque la variazione di entropia diventa

$$\Delta S_{\text{sist}} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = nc_P \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_P \ln \frac{T_B}{T_A}, \quad (3.53)$$

ed è positiva se  $T_B > T_A$ . Ora che abbiamo calcolato  $\Delta S$  sfruttando una trasformazione reversibile, torniamo alla nostra trasformazione originaria, quella in cui il sistema era termicamente isolato e veniva compiuto un lavoro  $|W|$  dall'esterno sul sistema. La variazione di entropia del sistema è la stessa appena calcolata (non dipende dalla trasformazione). Inoltre, dato che la trasformazione non coinvolge alcun serbatoio di calore, la variazione di entropia dell'ambiente è nulla e la quella dell'universo coincide con quella del sistema ed è quindi positiva, come dev'essere. La trasformazione opposta, in cui l'energia interna del sistema si converte interamente in lavoro meccanico, raffreddando di nuovo il sistema fino a  $T_A$  e rimettendo a posto l'apparato meccanico con un lavoro  $W$  di segno opposto, senza coinvolgere altro, non è possibile, perché diminuirebbe l'entropia dell'universo.

Un caso simile al precedente è quello in cui un dato lavoro esterno viene eseguito su un sistema che sta in contatto termico con un serbatoio a temperatura costante. Il serbatoio assicura che la temperatura iniziale e quella finale siano uguali all'equilibrio, ma la trasformazione potrebbe non essere reversibile e potrebbe svolgersi in modo tale che la temperatura cambi durante il processo. Ad esempio, prendiamo un sasso dalla riva di un lago, lo portiamo al largo in barca e poi lo lasciamo cadere dalla superficie dell'acqua fino al fondo. Se il lago e il sasso erano all'equilibrio termico con tutto l'ambiente circostante all'inizio, lo saranno anche alla fine, alla stessa temperatura. Il lavoro fatto dalla forza esterna (la forza peso che agisce sul sasso) è stato interamente dissipato dalle forze di attrito tra il sasso e l'acqua, che lo hanno convertito in calore, che è stato disperso nell'ambiente. Lo stato termodinamico del sasso non è cambiato e, quindi, nemmeno la sua entropia. L'ambiente (il lago e tutto il resto) ha assorbito un calore  $|Q|$  uguale al lavoro della forza peso, che vale  $W = mgh$  se  $h$  è la profondità del lago. Per calcolarci la variazione di entropia dell'ambiente dobbiamo, al solito, calcolare l'integrale  $\int \delta Q_{\text{rev}}/T$  lungo una trasformazione reversibile in cui lo stesso calore venga trasferito all'ambiente a temperatura costante  $T$ . Dunque

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{amb}} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (3.54)$$

ed essendo  $Q_{\text{rev}} = Q = W$  si ha

$$\Delta S_{\text{univ}} = \frac{W}{T} = \frac{mgh}{T}. \quad (3.55)$$

La variazione di entropia dell'universo è positiva se  $h$  è una quantità positiva. Dunque, la caduta di un sasso in un lago è un processo naturale in cui dell'energia meccanica viene convertita in calore e l'entropia dell'universo aumenta. Il processo opposto, di risalita del sasso ( $h$  negativa) per effetto di calore assorbito dal lago, violerebbe la legge di aumento dell'entropia e, infatti, non avviene mai spontaneamente. Più in generale, questo tipo di processi, in cui del lavoro  $W$  fatto dall'esterno su un sistema viene convertito interamente in calore  $Q$  ceduto dal sistema all'ambiente a temperatura costante  $T$ , e per i quali la variazione di entropia dell'universo è  $W/T$ , mostrano che la legge dell'aumento dell'entropia equivale all'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio, dato che entrambi negano il processo inverso; infatti, se del calore  $Q$  venisse assorbito dall'ambiente e trasformato interamente in lavoro, otterremmo  $\Delta S_{\text{univ}} < 0$ .

L'ultimo esempio che trattiamo qui è quello del passaggio di una certa quantità di calore tra due termostati a temperatura  $T_1$  e  $T_2$ , senza coinvolgere null'altro. Supponiamo che il termostato 1 ceda il calore  $|Q|$  e il termostato 2 lo assorba interamente. La variazione di entropia dell'universo è la somma delle variazioni di entropia dei due termostati. Per ciascun termostato vale la relazione (3.54) usata in precedenza. I calori vanno presi con il loro segno, negativo se il serbatoio cede calore (diminuendo la sua entropia), positivo se lo assorbe (aumentando la sua entropia). Dunque

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = |Q| \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (3.56)$$

che è positivo se  $T_1 > T_2$ . Dunque il passaggio di calore dal serbatoio caldo a quello freddo avviene spontaneamente e aumenta l'entropia dell'universo. Il processo inverso diminuirebbe l'entropia dell'universo e non avviene mai. Questo mostra che la legge dell'aumento dell'entropia equivale anche all'enunciato di Clausius del secondo principio, dato che entrambi negano lo stesso tipo di processi.

Prima di chiudere questa discussione sull'aumento dell'entropia, vale la pena sottolineare due cose. La prima è che in tutti questi esempi abbiamo usato il fatto che  $S$  è una funzione di stato estensiva, con questo intendendo che, se un sistema con entropia  $S$  è suddiviso in sottosistemi ciascuno di entropia  $S_1, S_2, S_3$ , eccetera, allora  $S$  è la somma delle entropie dei sottosistemi. L'estensività di  $S$  viene direttamente dalla sua definizione: l'entropia si calcola integrando un rapporto di calore e temperatura lungo una reversibile; la temperatura è una grandezza intensiva e il calore è estensivo, dunque l'entropia è estensiva. Il calore è estensivo perché, se un sistema assorbe del calore  $Q$  da un serbatoio in modo reversibile, e se il sistema è visto come costituito da un certo numero di sottosistemi, ogni sottosistema assorbe una frazione di calore  $Q_i$  tale che  $Q = \sum_i Q_i$ .

La seconda è che l'aumento dell'entropia (o meglio, la sua non diminuzione), vale solo per sistemi termicamente isolati o per l'universo nel suo insieme, non vale invece per sistemi in contatto termico con altri. È opportuno ricordarcelo. Un sistema, tramite scambi di calore, può benissimo diminuire la sua entropia in una trasformazione, a scapito di un aumento di entropia maggiore dell'ambiente che lo circonda: è quello che quotidianamente facciamo noi stessi, intesi come sistemi termodinamici, per mantenerci in vita! O quello che fa il nostro frigorifero di casa per tenerci le birre fresche.

### 3.12 Entropia e energia degradata

Supponiamo, come al solito, di avere a disposizione due termostati a temperatura  $T_1$  e  $T_2$  con  $T_1 > T_2$ . A parità di calore estratto dal serbatoio caldo, il massimo lavoro eseguibile è quello prodotto da una macchina termica reversibile. I calori scambiati  $Q_{1,\text{rev}}$  e  $Q_{2,\text{rev}}$  stanno in rapporto tra loro come  $|Q_{2,\text{rev}}|/|Q_{1,\text{rev}}| = T_2/T_1$  e la macchina esegue il lavoro  $W = \eta_{\text{rev}}|Q_{1,\text{rev}}|$ , con  $\eta_{\text{rev}} = 1 - (T_2/T_1)$ . In ogni ciclo, il sistema termodinamico utilizzato dalla macchina torna al valore di entropia iniziale, e la variazione di entropia dell'universo coincide con quella dei termostati,

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{|Q_{1,\text{rev}}|}{T_1} + \frac{|Q_{2,\text{rev}}|}{T_2} = \frac{|Q_{2,\text{rev}}|}{T_2} \left( 1 - \frac{T_2 |Q_{1,\text{rev}}|}{T_1 |Q_{2,\text{rev}}|} \right) = 0, \quad (3.57)$$

ed è nulla. In effetti, essendo il ciclo reversibile, l'entropia dell'universo non deve cambiare; il ciclo potrebbe essere anche invertito, scambiando gli stessi calori in verso opposto.

Se tra gli stessi termostati mettiamo a lavorare una macchina termica generica irreversibile con rendimento minore di quella reversibile, allora la variazione di entropia dell'universo sarà ancora

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{|Q_2|}{T_2} \left( 1 - \frac{T_2 |Q_1|}{T_1 |Q_2|} \right), \quad (3.58)$$

ma stavolta, dato che  $\eta = 1 - |Q_2|/|Q_1| < \eta_{\text{rev}} = 1 - T_2/T_1$ , avremo  $|Q_2|/|Q_1| > T_2/T_1$ , e dunque  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ .

Se il calore estratto dal termostato caldo è lo stesso nei due casi ( $|Q_1| = |Q_{1,\text{rev}}|$ ), allora il lavoro fatto dalla macchina irreversibile è minore di quello fatto dalla macchina reversibile. La differenza la possiamo scrivere così:

$$W_{\text{rev}} - W = \eta_{\text{rev}}|Q_{1,\text{rev}}| - \eta|Q_1| = |Q_1|(\eta_{\text{rev}} - \eta) \quad (3.59)$$

ovvero

$$W_{\text{rev}} - W = |Q_1| \left[ \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) - \left( 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \right) \right] = T_2 \left( \frac{|Q_2|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} \right) \quad (3.60)$$

e per confronto con la variazione di entropia dell'universo trovata prima, troviamo che

$$W_{\text{rev}} - W = T_2 \Delta S_{\text{univ}} . \quad (3.61)$$

Dal primo principio segue che questa quantità è anche uguale alla differenza tra il calore ceduto al serbatoio freddo dalla macchina irreversibile e da quella reversibile. La chiamiamo *energia degradata*, o *calore degradato*. Abbiamo dunque trovato che, data una macchina qualsiasi che lavora tra due termostati, la differenza tra il lavoro che avremmo potuto eseguire se la macchina fosse stata reversibile e quello che effettivamente abbiamo eseguito con la macchina a disposizione, è pari alla variazione dell'energia dell'universo volte la temperatura del termostato più freddo a disposizione:

$$\boxed{Q_{\text{degr}} \equiv W_{\text{rev}} - W = |Q_2| - |Q_{2,\text{rev}}| = T_2 \Delta S_{\text{univ}}} . \quad (3.62)$$

In pratica, avendo a disposizione un certo calore dalla sorgente calda e avendo utilizzato una macchina irreversibile, una parte del calore è finita al serbatoio freddo, più di quanta ne avrebbe ceduta una macchina reversibile. Questa parte di calore in eccesso non può essere riportata al serbatoio caldo invertendo la stessa macchina. Rimane sprecata. La variazione di entropia dell'universo ci dà una misura di quanta energia viene resa indisponibile in ogni ciclo. Dato che, qualsiasi cosa accada in natura, l'entropia dell'universo tende ad aumentare, ne segue che sempre più energia viene degradata in forme che ne rendono difficile il riutilizzo per produrre lavoro.

### 3.13 Energia libera

Consideriamo un sistema isolato dall'ambiente e che in un certo istante si trovi in uno stato di non equilibrio. Ad esempio, potrebbe trattarsi di un gas che sia confinato in una parte di un recipiente adiabatico e poi, aprendo un rubinetto, si trovi ad avere a disposizione un volume maggiore nello stesso recipiente. Nell'istante immediatamente successivo all'apertura, il gas non si trova all'equilibrio. Da quel momento in poi cambierà il suo stato fino a raggiungere un nuovo stato di equilibrio. La legge dell'aumento dell'entropia, che si applica a qualsiasi trasformazione, impone che ogni mutamento dello stato del sistema avvenga in modo da aumentarne l'entropia. Lasciato a sé, il sistema non può far altro che evolvere verso uno stato finale in cui l'entropia è massima, raggiunto il quale nessuna ulteriore trasformazione è più possibile. Analogamente, se un corpo viene riscaldato in modo non uniforme, così che la sua temperatura sia, ad un certo istante, diversa da punto a punto, e poi viene lasciato evolvere, isolato dall'ambiente, esso evolverà verso uno stato finale in cui la sua temperatura è uniforme; questo stato sarà anche lo stato di massima

entropia, oltre al quale nulla può accadere se non ristabilendo un contatto con l'ambiente. Oppure ancora, possiamo prendere un recipiente adiabatico pieno di acqua; prendiamo un mestolo, lo infiliamo nell'acqua e cominciamo a girare; dopo un po' l'acqua ruota, formando un vortice più o meno regolare attorno all'asse centrale del recipiente; a quel punto togliamo il mestolo e chiudiamo il tutto in modo che l'acqua sia isolata dall'ambiente e, da quel momento, osserviamo ciò che accade: il flusso circolare rallenta, forma piccole turbolenze, che un po' alla volta spariscono, movimenti sempre più lenti che finiscono in uno stato di equilibrio in cui il liquido è in quiete. Lo stato finale, è lo stato di massima entropia.

In tutti questi esempi, l'isolamento del sistema dall'ambiente fa in modo che il contenuto di energia (energia cinetica delle sue parti, se in moto, e energia interna) del sistema, una volta assegnato all'istante iniziale, rimanga costante. Lo stato di equilibrio finale sarà dunque lo stato di entropia massima compatibile con l'energia a disposizione del sistema.

La maggior parte delle trasformazioni che osserviamo in natura però non coinvolgono sistemi isolati, ma sistemi a contatto termico con l'ambiente. L'ambiente è solitamente costituito dall'atmosfera che ci circonda, e con gli oggetti (i muri, il pavimento, i tavoli, le sedie, ecc.) in equilibrio termico con essa. Consideriamo trasformazioni di questo tipo, che avvengano in tempi brevi rispetto ai tempi tipici in cui la temperatura dell'ambiente cambia. In tali casi possiamo considerare l'ambiente come un termostato a temperatura costante  $T$ . Consideriamo sistemi che scambino calore solo con l'ambiente. Per le trasformazioni di questi sistemi, come per tutte le trasformazioni in natura, vale la disuguaglianza (3.48), ma in questo caso la temperatura  $T$  del serbatoio è costante e dunque:

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q = \frac{Q}{T}, \quad (3.63)$$

ovvero

$$Q \leq T \Delta S. \quad (3.64)$$

È importante rimarcare, ancora una volta, che la temperatura che entra nell'integrale della (3.48), non è la temperatura del sistema che compie la trasformazione, ma è la temperatura dei termostati con cui il sistema scambia calore durante la trasformazione. Le due temperature, del sistema e dei termostati, coincidono istante per istante solo se la trasformazione è reversibile, ma qui stiamo considerando trasformazioni generiche e, tra queste, quelle in cui il termostato è uno solo. Ad esempio, se prendiamo un corpo che all'istante iniziale si trova ad una temperatura  $T_A$  e lo lasciamo raffreddare a contatto con l'ambiente a temperatura  $T$ , con  $T_A > T$ , alla fine il corpo avrà una temperatura  $T_B = T$ , avendo scambiato una certa quantità di calore  $Q$  con l'ambiente. Possiamo immaginarci tutte le possibili trasformazioni di questo tipo, con lavoro

meccanico e senza, a pressione costante, o volume costante, per sistemi idrostatici o altri, ma per tutte vale la disuguaglianza appena scritta e vale anche il primo principio  $Q = \Delta U + W$ , da cui

$$W \leq T\Delta S - \Delta U. \quad (3.65)$$

Dato che a destra abbiamo due funzioni di stato, possiamo introdurre una nuova funzione di stato

$$\boxed{F = U - TS}, \quad (3.66)$$

e riscrivere la disuguaglianza precedente come

$$W \leq -\Delta F. \quad (3.67)$$

Da qui si vede che  $F$  rappresenta un contenuto di energia del sistema, in particolare l'energia effettivamente disponibile per svolgere lavoro quando il sistema ha a disposizione un solo termostato a temperatura  $T$ . La funzione di stato  $F$  è detta *energia libera* (di Helmholtz). Per compiere un lavoro  $W$  il sistema deve diminuire la sua energia libera di una quantità maggiore o uguale al lavoro da svolgere. Se la trasformazione è reversibile, l'energia libera diminuisce esattamente di quanto è il lavoro svolto. In altri termini, il lavoro che un sistema può svolgere non può superare l'energia libera disponibile per farlo.

Se il sistema è a contatto termico con un solo termostato e, inoltre, la trasformazione avviene senza lavoro meccanico,  $W = 0$  (sistema dinamicamente isolato), allora la relazione precedente diventa

$$\Delta F \leq 0. \quad (3.68)$$

Questo significa che un sistema dinamicamente isolato e a contatto termico con l'ambiente a temperatura costante, può solamente compiere trasformazioni che ne diminuiscono la sua energia libera. Una conseguenza diretta è che lo stato di equilibrio termodinamico di un tale sistema è uno stato di energia libera minima. Per analogia con l'energia potenziale meccanica, i cui minimi forniscono i punti di equilibrio meccanico di una sistema di particelle, l'energia libera è anche detta *potenziale termodinamico*. Nel caso di sistemi idrostatici, che compiono lavoro solo se varia il volume,  $F$  è il potenziale termodinamico a volume costante.

Se il sistema è idrostatico e la trasformazione avviene a pressione costante  $P$  con una variazione di volume  $\Delta V$ , allora il lavoro è dato da  $W = P\Delta V$  e possiamo riscrivere la (3.67) in questo modo

$$P\Delta V \leq -\Delta F, \quad (3.69)$$

e introdurre la nuova funzione di stato

$$\boxed{\Phi = F + PV = U - TS + PV}, \quad (3.70)$$

per la quale vale dunque

$$\Delta\Phi \leq 0. \quad (3.71)$$

Questa nuova funzione  $\Phi$  è detta energia libera di Gibbs, oppure potenziale termodinamico a pressione costante. Dunque, sistemi che operano a pressione costante e a contatto termico con un solo termostato possono compiere solamente trasformazioni che diminuiscono la loro energia libera di Gibbs e gli stati di equilibrio corrispondono ai minimi di tale funzione.

### 3.14 Entalpia e calore latente

Nel definire il calore specifico di un corpo nel capitolo 2 avevamo considerato fenomeni in cui il passaggio di calore causa un aumento o una diminuzione della temperatura. Non è sempre così. Esempi di trasformazioni in cui la temperatura rimane costante anche in presenza di uno scambio di calore sono i passaggi di stato, o cambiamenti di fase, di una generica sostanza: da solido a liquido (fusione), da liquido a vapore (vaporizzazione), da solido a vapore (sublimazione) e viceversa. Quando una sostanza si trova all'equilibrio con due fasi compresenti (solido-liquido, liquido-vapore, solido-vapore) ad una pressione assegnata, la temperatura del sistema è univocamente determinata dalle proprietà della sostanza indipendentemente dalla quantità di sostanza coinvolta in ciascuna fase. Il luogo dei punti che rappresentano questi stati di equilibrio nel diagramma  $P$ - $T$  si chiama curva di coesistenza delle fasi. Lo stato di equilibrio in cui tutte tre le fasi sono presenti (solido-liquido-vapore) è il *punto triplo* e corrisponde all'incrocio tra le curve di coesistenza. Il punto a temperatura più alta della curva di coesistenza liquido-vapore si chiama *punto critico*. Fintantoché un sistema si trova in uno stato su una curva di coesistenza, è possibile fornirgli o sottrargli calore senza produrre alcuna variazione di temperatura: il calore farà semplicemente aumentare la quantità di sostanza che si trova in una delle due fasi e diminuire l'altra. Questo è anche il motivo per il quale si possono usare tali sistemi come punti fissi per le scale di temperatura.

Consideriamo una trasformazione corrispondente ad un passaggio di stato che avviene a pressione costante, con il sistema che rimane nello stato di coesistenza delle fasi. Il primo principio dice che  $Q = \Delta U + W$ . Dato che le diverse fasi di una stessa sostanza hanno generalmente densità diverse, il passaggio di una frazione di sostanza da una fase all'altra implica una variazione di volume. Essendo la pressione costante, questo implica un lavoro pari a  $P\Delta V$ . Dunque  $Q = \Delta U + P\Delta V$  e possiamo introdurre una nuova funzione di stato

$$\boxed{H = U + PV}, \quad (3.72)$$

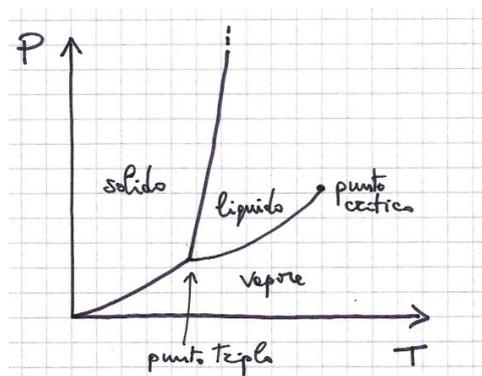


Figura 3.8: Raffigurazione schematica delle curve di coesistenza delle fasi di una sostanza.

detta entalpia, tale che

$$Q = \Delta H, \quad (3.73)$$

nel passaggio di stato. Le due quantità sono estensive. Possiamo dividere entrambe per la quantità di sostanza che ha cambiato fase nella trasformazione. Il calore scambiato per mole è detto *calore latente* e si indica solitamente con la lettera  $\lambda$  (lo stesso può essere espresso anche come calore per unità di massa, ricordando la relazione tra mole e massa atomica). Possiamo quindi scrivere

$$\lambda = h_2 - h_1, \quad (3.74)$$

dove  $h_2$  e  $h_1$  sono i valori dell'entalpia molare in ciascuna delle due fasi coinvolte nella trasformazione.

Ad ogni passaggio di stato corrisponderà un certo valore del calore latente, che varia da sostanza a sostanza. Ad esempio, per la fusione del ghiaccio puro a 1 atm si ha  $\lambda = 333.5$  kJ/kg e per la vaporizzazione dell'acqua alla stessa pressione si ha  $\lambda = 2265$  kJ/kg. Notiamo anche che, essendo  $H$  una funzione di stato, in una trasformazione ciclica deve valere  $\oint dH = 0$ , con qualsiasi sequenza di passaggi di stato coinvolti nel ciclo.

Se il passaggio di stato avviene fornendo il calore in modo reversibile, allora  $Q = Q_{\text{rev}} = T\Delta S$ , e la relazione  $Q = \Delta H$  diventa  $\Delta S = \Delta H/T$ . Possiamo anche scrivere

$$\Delta S = \frac{n\lambda}{T}, \quad (3.75)$$

dove  $n$  è il numero di moli di sostanza che cambiano fase nella trasformazione. Dato che  $S$  è una funzione di stato, questa stessa espressione fornisce la variazione di entropia in un qualsiasi passaggio di stato a pressione costante, non necessariamente reversibile, in cui  $n$  moli cambiano fase a temperatura  $T$ . Se  $\lambda$  viene espresso come calore per unità di massa, la stessa espressione diventa  $\Delta S = m\lambda/T$ .



# Capitolo 4

## Modelli meccanici per sistemi termodinamici

### 4.1 Relazione tra meccanica e termodinamica

Nei due capitoli precedenti abbiamo introdotto le basi della termodinamica. I due principi che regolano le trasformazioni di qualsiasi sistema termodinamico sono del tutto generali, e finora non sono mai stati osservati fenomeni che li contraddicano. La loro validità non richiede alcuna assunzione sulla natura microscopica dei sistemi, né sul tipo di leggi meccaniche che governano il moto delle eventuali particelle che li compongono. Alla luce delle conoscenze attuali sulla struttura della materia può sembrare sorprendente il fatto che la termodinamica si applichi altrettanto bene a sistemi composti da atomi o molecole, nelle varie fasi in cui le sostanze si presentano, o ai plasmi di particelle cariche, come all'interno di una stella, ai gas che formano Giove e Saturno o le rocce che formano la Terra, o i fotoni del fondo cosmico di microonde, residuo del Big Bang, malgrado la complessità delle leggi fisiche necessarie per descrivere la natura di tali sistemi in termini di particelle e interazioni.

Eppure un collegamento tra le leggi termodinamiche e le leggi che governano la dinamica di particelle deve pur esserci. In fondo, le due teorie riguardano gli stessi sistemi, semplicemente presi su una scala diversa: l'una da un punto di vista macroscopico, l'altra da un punto di vista microscopico. Se un sistema è costituito da un certo numero di parti elementari (atomi, molecole, ecc.), variando il loro numero dovremmo poter passare con continuità da una interpretazione meccanica delle sue proprietà ad una interpretazione termodinamica, l'una essendo compatibile con l'altra. La strada che le connette, tuttavia, non è semplice e per trovarla occorre seguire lo sviluppo della meccanica statistica, che però esula dagli scopi di questo corso. Qui vogliamo limitarci a dare qualche idea di base, cercando di stabilire una relazione tra grandezze

termodinamiche e grandezze meccaniche almeno in qualche caso semplice, e il caso più semplice di tutti è il gas ideale.

## 4.2 Teoria cinetica dei gas

Un gas ideale è un'idealizzazione dei gas reali nel limite in cui sono rarefatti. Sappiamo che un gas è costituito da un gran numero di molecole. In condizioni standard, con temperature dell'ordine di 300 K e pressione di 1 atm, un numero di Avogadro di molecole (circa  $6 \times 10^{23}$ ) occupa un volume di circa 22 litri, che corrisponde ad avere più di  $10^{19}$  molecole per centimetro cubo. In queste condizioni la distanza media tra le molecole è circa 50 volte maggiore della loro dimensione, essendo il diametro di una molecola dell'ordine di  $10^{-8}$  cm. Anche se il gas venisse diluito di un fattore  $10^{-9}$ , diminuendo la pressione in proporzione, resterebbero comunque più di  $10^{10}$  molecole per  $\text{cm}^3$ , e le distanze medie tra di loro sarebbero enormemente maggiori delle loro dimensioni.

Le coordinate termodinamiche di un gas ideale sono il volume  $V$ , la pressione  $P$  e la temperatura  $T$ . Sappiamo che queste sono legate dall'equazione di stato  $PV = nRT$  e che l'energia interna del gas è funzione solo della temperatura,  $U = U(T)$ . Dagli esperimenti sappiamo anche che il calore specifico a volume costante di un gas monoatomico,  $c_V = (1/n)dU/dT$  vale  $(3/2)R$ . A questo punto siamo curiosi di sapere se esiste un modello meccanico che, trattando il comportamento microscopico delle molecole, possa giustificare il comportamento macroscopico del gas. A questo scopo consideriamo un gas ideale confinato in un contenitore di volume  $V$  e introduciamo le seguenti ipotesi:

- Il gas è costituito da  $N$  molecole con  $N$  molto grande, tutte uguali e di massa  $m$ . Le molecole sono mediamente a distanze talmente grandi tra loro da poter essere considerate come particelle puntiformi. Inoltre, la loro energia cinetica è talmente grande da poter trascurare gli effetti delle loro interazioni reciproche e anche gli effetti di eventuali forze esterne (ad esempio la gravità). Il gas quindi si comporta come un insieme di particelle libere, soggette unicamente alle condizioni di bordo, cioè il fatto che il volume a disposizione,  $V$ , è fissato.
- Le leggi che governano il comportamento delle particelle sono le leggi della dinamica newtoniana. Dato che le particelle non interagiscono tra loro, esse si muovono di moto rettilineo uniforme tranne negli istanti in cui urtano contro le pareti. Ignoriamo per il momento gli urti tra le particelle, che potranno essere inclusi a posteriori senza modificare i risultati del modello. Supponiamo anche che, in ogni urto di una particella contro una superficie del contenitore, si abbia un processo elastico in cui

la componente della velocità perpendicolare alla superficie inverte il suo segno e le altre rimangono costanti (anche questa ipotesi potrà essere modificata in seguito, sostituendola con una meno restrittiva).

- Le particelle sono distribuite uniformemente nel volume assegnato; anche se a livello microscopico si possono avere fluttuazioni statistiche di densità locale, tali fluttuazioni siano trascurabili. Con ciò intendiamo che il volume  $V$  può essere suddiviso in volumetti  $dV$  che sono infinitesimi dal punto di vista della trattazione termodinamica ( $dV$  è molto minore di  $V$ ), ma sufficientemente grandi da contenere un numero grande di particelle  $dN$  (anch'esso infinitesimo rispetto a  $N$ ) tale che  $dN = (N/V)dV$ .
- Le velocità delle particelle sono distribuite in modo casuale. Assumiamo che la probabilità che ciascuna particella possa muoversi ad una certa velocità dipenda dal modulo della velocità  $v$ , ma non dalla direzione. Possono esserci in media più particelle ad una certa velocità che ad un'altra ma, per un dato valore di  $v$ , ci saranno in media tante particelle che si muovono a destra quante a sinistra o in qualsiasi altra direzione. Inoltre, il numero di particelle che hanno quella velocità  $v$  nell'unità di volume è lo stesso ovunque nel contenitore. Tante particelle veloci o lente stanno a destra, quante a sinistra, o in alto e in basso.

Usando queste ipotesi cerchiamo ora di dare un significato meccanico alle grandezze pressione e temperatura.

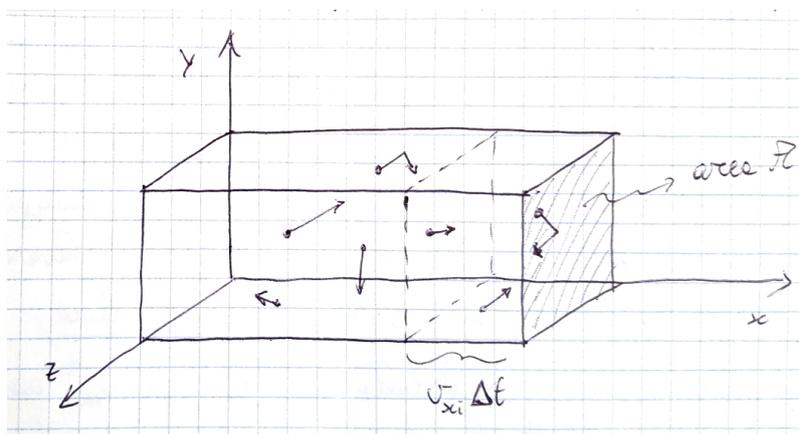


Figura 4.1: Geometria usata per il calcolo della pressione esercitata da un gas ideale sulle pareti del recipiente.

Consideriamo un recipiente a forma di prisma rettangolare, con le facce orientate parallelamente agli assi cartesiani  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Concentriamoci sugli urti che avvengono sulla superficie parallela al piano  $y$ - $z$ , che delimita il contenitore

lungo la direzione  $x$ . L'area di questa parete sia  $\mathcal{A}$ . Ogni particella che urta contro la parete inverte la componente  $x$  della sua velocità e subisce quindi una variazione di quantità di moto, nella stessa direzione, pari a  $\Delta p = -2mv_x$ , se  $v_x$  era la componente  $x$  della sua velocità iniziale. L'urto implica una forza impulsiva che la parete esercita sulla particella, per un tempo brevissimo e con una intensità ignota, funzione del tempo; dalla seconda legge di Newton sappiamo però che l'integrale nel tempo di tale forza deve essere uguale alla variazione della quantità di moto. Per il principio di azione e reazione, la stessa forza, di segno opposto, viene esercitata dalla particella sulla parete; questa la chiamiamo  $f(t)$ . Risulta allora che

$$\int f(t)dt = 2mv_x \quad (4.1)$$

in ogni urto.

In un certo intervallo di tempo  $\Delta t$  le particelle che urtano sono moltissime. La forza complessiva  $F(t)$  sentita dalla parete sarà la somma delle forze impulsive esercitate in ciascun urto. Possiamo calcolarne la media temporale in questo modo:

$$F_{\text{media}} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} F(t)dt = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \sum_{\text{urti}} f(t)dt, \quad (4.2)$$

dove la funzione  $f$  è diversa per ogni urto e la somma va calcolata su tutti gli urti che avvengono entro  $\Delta t$ . Possiamo invertire l'ordine della somma e dell'integrale e usare la relazione precedente tra impulso e quantità di moto, in modo da scrivere

$$F_{\text{media}} = \frac{1}{\Delta t} \sum_{\text{urti}} \int_0^{\Delta t} f(t)dt = \frac{1}{\Delta t} \sum_{\text{urti}} 2mv_x, \quad (4.3)$$

dove  $v_x$  è la componente  $x$  della velocità prima di ogni urto.

Questa forza media è utile se gli urti in  $\Delta t$  sono veramente molti. Se fossero pochi, la funzione  $F(t)$  sarebbe quasi sempre nulla tranne in qualche picco isolato, e la sua media avrebbe poco significato. Se invece il numero di urti è enorme, la funzione  $F(t)$  diventa una curva che fluttua attorno al suo valor medio, con fluttuazioni che diventano mano a mano più piccole al crescere della frequenza degli urti. In questo limite, è del tutto ragionevole definire la pressione esercitata dalle particelle sulla parete come la forza media divisa per l'area

$$P = \frac{F_{\text{media}}}{\mathcal{A}} = \frac{1}{\mathcal{A}\Delta t} \sum_{\text{urti}} 2mv_x. \quad (4.4)$$

Per il calcolo della sommatoria procediamo in questo modo. Suddividiamo tutti i valori ammessi della velocità  $v_x$  in tanti intervalli discreti, in modo che

ogni intervallino  $i$ -esimo sia centrato attorno ad un valore  $v_{xi}$ . Poi, in un certo istante  $t = 0$ , contiamo quante particelle nella scatola hanno velocità  $v_x$  compresa in ciascun intervallino  $i$ -esimo, e chiamiamo questo numero  $N_i$ . Questo numero deve ovviamente soddisfare la regola che, se sommiamo su tutti i valori possibili di velocità, dobbiamo ottenere il numero totale di particelle nella scatola:  $\sum_i N_i = N$ . Inoltre, dato che per ipotesi la velocità delle particelle è distribuita in modo isotropo, per un dato valore  $v_{xi}$ , tante particelle avranno velocità verso destra quante verso sinistra. Ora, dato che tutte le particelle che si muovono verso destra con velocità  $v_{xi}$  contribuiscono allo stesso modo alla sommatoria, ciascuna con  $2mv_{xi}$ , possiamo rimpiazzare la somma sugli urti con una somma sulle velocità  $v_{xi}$ , moltiplicando ciascun termine della somma per il numero di urti che avvengono con quella velocità nel tempo  $\Delta t$  a partire da  $t = 0$ . Il numero di questi urti è facile da stimare: tra tutte le  $N_i$  particelle, solo quelle che vanno verso destra possono colpire la parete, che sono  $(N_i/2)$ , ma di queste la colpiscono veramente solo quelle che distano dalla parete meno di  $v_{xi}\Delta t$ . Per ipotesi, la densità di particelle che hanno velocità  $v_{xi}$  è la stessa ovunque nella scatola e vale  $N_i/V$ ; quelle che vanno verso destra hanno densità  $N_i/2V$  e, di queste, quelle che stanno nel volume del prisma di area di base  $\mathcal{A}$  e altezza  $v_{xi}\Delta t$  sono  $\mathcal{A}v_{xi}\Delta t(N_i/2V)$ . Possiamo quindi scrivere

$$P = \frac{1}{\mathcal{A}\Delta t} \sum_{\text{urti}} 2mv_x = \frac{1}{\mathcal{A}\Delta t} \sum_i 2mv_{xi} \mathcal{A}v_{xi}\Delta t \frac{N_i}{2V}, \quad (4.5)$$

da cui

$$P = \frac{m}{V} \sum_i N_i v_{xi}^2. \quad (4.6)$$

A questo punto notiamo che la quantità

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum_i N_i v_{xi}^2}{\sum_i N_i} = \frac{1}{N} \sum_i N_i v_{xi}^2 \quad (4.7)$$

è la media statistica della grandezza  $v_x^2$  calcolata sull'insieme di tutte le particelle della scatola. Notiamo anche che se calcolassimo il valor medio di  $v_y^2$  e  $v_z^2$  dovremmo trovare lo stesso valore, dato che la velocità ha distribuzione isotropa (ogni direzione è equiprobabile). Possiamo anche definire il modulo quadro della velocità  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  in modo che

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (4.8)$$

ed essendo le medie a destra tutte uguali, abbiamo

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (4.9)$$

che sostituito nell'espressione della pressione dà

$$P = \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle = \frac{2N}{3V} \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{2N}{3V} \langle E_K \rangle, \quad (4.10)$$

dove a destra abbiamo esplicitato l'energia cinetica media delle particelle nella scatola.

In conclusione, abbiamo ottenuto che pressione e volume sono legate tra loro dalla seguente relazione

$$PV = \frac{2N}{3} \langle E_K \rangle = \frac{2nN_A}{3} \langle E_K \rangle, \quad (4.11)$$

dove a destra abbiamo riscritto  $N$  come prodotto del numero di moli per il numero di Avogadro. Questo è il risultato del nostro modello meccanico, in cui la pressione è il risultato di urti elastici contro le pareti. Non resta che confrontarci con la termodinamica, che ci dice che

$$PV = nRT. \quad (4.12)$$

Le due equazioni coincidono se

$$\langle E_K \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T. \quad (4.13)$$

Introduciamo una nuova costante universale  $k_B = R/N_A = 1.381 \times 10^{-23}$  J/K, chiamata costante di Boltzmann, in modo che

$$\boxed{\langle E_K \rangle = \frac{3}{2} k_B T}. \quad (4.14)$$

Questo è il risultato principale del modello: non solo esso ci fornisce un'interpretazione microscopica della pressione, ma ce ne dà anche una per la temperatura. Un gas ha una temperatura più alta quando le particelle che lo costituiscono hanno un'energia cinetica media più alta, e viceversa, le due quantità essendo direttamente proporzionali, con una costante di proporzionalità universale. Questo modello, è noto come "teoria cinetica dei gas".

Dunque se vogliamo alzare la temperatura di un gas dobbiamo aumentare l'energia cinetica media delle molecole. L'assorbimento di calore e l'esecuzione di lavoro meccanico sono due modi possibili per farlo. Nel primo caso, si tratta di fare in modo che le pareti del contenitore (pure queste formate da molecole) siano in grado di trasferire energia cinetica alle molecole del gas, in modo che la velocità di ogni molecola in uscita dall'urto sia mediamente maggiore di quella iniziale. Questo trasferimento avviene sulla scala degli atomi e delle molecole, senza movimento macroscopico delle pareti del contenitore, e lo interpretiamo come assorbimento di calore. Nel secondo caso, un movimento delle pareti, ad

esempio in verso opposto alla velocità delle molecole prima dell'urto, produce un effetto simile, aumentando mediamente la velocità d'uscita dagli urti e, quindi, scaldando il gas. Abbiamo dunque un'interpretazione meccanica, su scala microscopica, di come calore e lavoro possono modificare la temperatura di un gas.

La relazione appena trovata può anche essere riscritta in termini della velocità quadratica media:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{mN_A} = \frac{3RT}{M_m}, \quad (4.15)$$

dove abbiamo introdotto la massa molare  $M_m$  di una sostanza, pari alla massa contenuta in una mole. È usuale introdurre una velocità media definita come  $v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ , dove il pedice sta per "root mean square". In questo modo si può scrivere

$$\boxed{v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}}. \quad (4.16)$$

Ad esempio, se prendiamo dell'ossigeno molecolare, in cui ogni molecola è composta da due atomi di ossigeno, e la massa molare è circa 32 grammi, e ne calcoliamo la velocità media quando si trova a una atmosfera di pressione e temperatura dell'ordine di 300 K, come quello che respirate mentre leggete queste righe, allora

$$v_{\text{rms}} \simeq \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{0.032}} \text{ m/s} \simeq 480 \text{ m/s}. \quad (4.17)$$

Si tratta di una velocità piuttosto alta, se confrontata con la velocità di corpi macroscopici comuni. Trattandosi di una velocità media ci saranno molecole più lente, ma anche più veloci di  $v_{\text{rms}}$ . Inoltre, notiamo che, a parità di temperatura, un gas composto da molecole più leggere, come l'idrogeno ad esempio, ha una velocità media più alta di un gas con molecole più massive, dato che  $v_{\text{rms}}$  è inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa.

Una delle ipotesi che abbiamo utilizzato consisteva nel trascurare l'effetto di forze esterne sulle particelle del gas. Ora possiamo anche vedere perché questa approssimazione è molto buona almeno nel caso della forza di gravità e per volumi di gas non troppo grandi. Prendiamo un gas in un recipiente che abbia un'altezza  $h$  dell'ordine di qualche metro. La differenza di energia potenziale per una molecola che si trovi nel punto più basso o nel punto più alto dello spazio disponibile è  $\Delta E_p = mgh$ . Questa la possiamo confrontare con la sua energia cinetica media. Possiamo prendere il rapporto delle due:

$$\frac{\Delta E_p}{\langle E_K \rangle} = \frac{mgh}{(1/2)m\langle v^2 \rangle} = \frac{2gh}{\langle v^2 \rangle}. \quad (4.18)$$

Nell'esempio dell'ossigeno di prima il numeratore è dell'ordine di  $20 \text{ (m/s)}^2$ , se  $h = 1 \text{ m}$ , mentre il denominatore è dell'ordine di  $2 \times 10^5 \text{ (m/s)}^2$ , e il rapporto dei due è circa  $10^{-4}$ . Dunque l'effetto della forza peso sull'energia delle molecole è effettivamente trascurabile. Per ottenere effetti significativi della gravità su un gas, dobbiamo considerare volumi di gas molto più grandi, come potrebbe essere il caso dell'atmosfera stessa quando la si osserva sulla scala dei chilometri. In tal caso, la gravità tende ad addensare il gas verso il basso, dando luogo ad un profilo di pressione in funzione della quota che è opportuno conoscere se si indagano i fenomeni meteorologici, o si scala l'Everest, o si progetta un aeroplano.

Un'altra ipotesi era quella di trascurare le interazioni tra le molecole. In un gas reale le molecole, pur essendo elettricamente neutre, interagiscono tra loro con forze elettromagnetiche (per un effetto che è noto come "dipolo indotto") che a lunga distanza sono debolmente attrattive. Ma nel limite di gas rarefatto, le distanze tra le particelle sono mediamente tanto grandi da poter trascurare l'energia potenziale associata alla mutua interazione. Dunque il contenuto di energia meccanica del gas è dato interamente dall'energia cinetica delle particelle. Possiamo identificare l'energia cinetica totale con l'energia interna del sistema:

$$U = \sum_i E_{Ki} = N \left( \frac{1}{N} \sum_i E_{Ki} \right) = N \langle E_K \rangle \quad (4.19)$$

e, ricordando la relazione tra l'energia cinetica media e la temperatura, otteniamo

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T. \quad (4.20)$$

Abbiamo così ottenuto l'espressione di  $U$  in funzione della temperatura. Questa espressione non contiene né la pressione né il volume:  $U$  è solo funzione di  $T$ . Si tratta di un altro risultato del modello in accordo con le proprietà termodinamiche dei gas rarefatti. Possiamo esserne soddisfatti; ma la cosa non finisce qui. Possiamo anche usare la definizione di calore specifico a volume costante e la relazione termodinamica che lo lega all'energia interna:  $c_V = (1/n)dU/dT$ . Dall'espressione precedente di  $U$  si vede che

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left( \frac{3}{2} n R T \right) = \frac{3}{2} R; \quad (4.21)$$

ma questo è proprio il valore che si ottiene sperimentalmente per il calore specifico molare di gas monoatomici. Abbiamo dunque un'altra predizione del modello in accordo con le osservazioni empiriche.

Se si misura  $c_V$  per gas biatomici, si trovano valori prossimi a  $(5/2)R$ . Quale può essere l'origine della diversa frazione? Dal punto di vista microscopico, un gas biatomico come l'ossigeno  $O_2$  è schematizzabile come un bilanciere con

due masse uguali disposte ad una certa distanza dell'ordine della dimensione dell'atomo. In buona approssimazione le due masse si muovono nello spazio come un corpo rigido, che può traslare e ruotare. La traslazione può essere identificata con il moto del centro di massa ed è tutto ciò che conta nel modello che abbiamo sviluppato precedentemente, per gli urti contro le pareti, la pressione, e la temperatura. Infatti nulla cambia nel calcolo che aveva portato alla (4.14), se non per il fatto che l'energia cinetica che entra in quell'espressione è quella di traslazione, che nel caso di un gas monoatomico è tutta l'energia cinetica della molecola, ma nel caso biatomico è solo una parte, dato che la molecola può anche ruotare. L'energia di una molecola biatomica può essere scritta in questo modo

$$E_i = (E_i)_{\text{trasl}} + (E_i)_{\text{rot}} = \frac{1}{2}m(v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2) + \frac{1}{2}I_1\omega_{1i}^2 + \frac{1}{2}I_2\omega_{2i}^2, \quad (4.22)$$

dove le velocità nella prima parentesi sono le tre componenti della velocità del centro di massa, mentre gli ultimi due termini sono le energie cinetiche di rotazione attorno a due assi principali d'inerzia indipendenti passanti per il centro di massa (il terzo coinciderebbe con l'asse della molecola, ma il momento d'inerzia è nullo attorno a quest'asse se le particelle sono puntiformi). Possiamo quindi scrivere l'energia interna del gas come

$$U = N \left[ \left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}I_1\omega_1^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}I_2\omega_2^2 \right\rangle \right]. \quad (4.23)$$

Il risultato del gas monoatomico (4.20) equivale a togliere gli ultimi due termini e assegnare ai primi tre un'energia media pari a  $(3/2)k_B T$  che, per l'isotropia della distribuzione di velocità, equivale ad assegnare  $(1/2)k_B T$  ad ognuno dei termini quadratici. Nel caso biatomico osserviamo che il risultato empirico per  $c_V$  può essere ottenuto assegnando  $(1/2)k_B T$  anche a ciascuno dei termini quadratici dell'energia di rotazione. In questo modo infatti si ottiene

$$U = \frac{5}{2}Nk_B T = \frac{5}{2}nRT, \quad (4.24)$$

e il calore specifico diventa  $(5/2)R$  in accordo con le osservazioni. Nell'ambito della meccanica statistica, questa idea di assegnare  $(1/2)k_B T$  ad ogni termine quadratico nell'espressione dell'energia meccanica del sistema assume un valore centrale e prende il nome di "principio di equipartizione".

### 4.3 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Nel modello precedente non serviva fare nessuna assunzione sulla distribuzione statistica delle velocità delle molecole, purché se ne garantisse l'isotropia

(stessa probabilità di muoversi in qualunque direzione) e l'uniformità (stessa probabilità di trovarsi ovunque nel recipiente). Per calcolare il contributo alla pressione dato da molecole con velocità diverse avevamo introdotto, per comodità, una discretizzazione della velocità, suddividendola in tanti intervalli in modo da lavorare con somme. Le somme sono poi sparite quando abbiamo definito la media statistica (4.7). In realtà la discretizzazione non era necessaria e potevamo definire la velocità quadratica media in questo modo

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int v^2 dN_v \quad (4.25)$$

dove  $dN_v$  è il numero di particelle con il modulo della velocità compreso tra  $v$  e  $v + dv$ , e tale che  $N = \int dN_v$ . Ogni particella ha la stessa probabilità di qualsiasi altra di avere un certo valore di velocità compreso tra  $v$  e  $v + dv$ . Tale probabilità è definita dal rapporto  $dN_v/N$  (rapporto tra i casi buoni e tutti i casi possibili) e sarà anche proporzionale all'ampiezza dell'intervallo. Dunque possiamo scrivere

$$dN_v = N f(v) dv \quad (4.26)$$

dove la funzione  $f(v)$  ha il significato di densità di probabilità nello spazio dei valori di  $v$ . Il valor medio di prima diventa

$$\langle v^2 \rangle = \int v^2 f(v) dv . \quad (4.27)$$

La funzione  $f(v)$  ha il significato di peso statistico nella media.

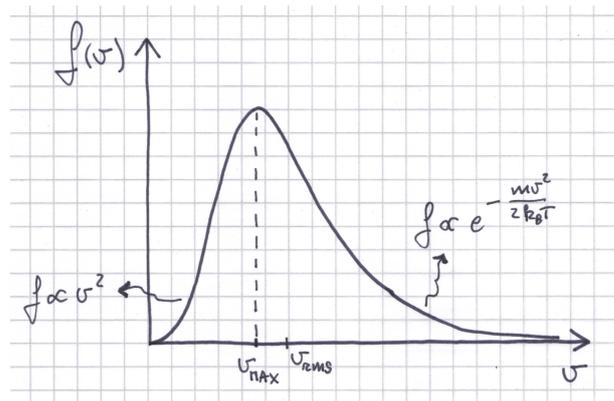


Figura 4.2: Distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità delle molecole di un gas. Per definizione, dato un intervallo infinitesimo di velocità  $dv$ , il prodotto  $f(v)dv$  dà la probabilità che una molecola abbia il modulo della velocità compreso in quell'intervallo. L'area sotto la curva vale 1. Il massimo si trova in  $v_{\max} = \sqrt{2RT/M_m}$ , dove  $M_m$  è la massa molare del gas. Il valore  $v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  sta a destra del massimo di un fattore  $\sqrt{3/2}$ .

La teoria cinetica dei gas sviluppata nella sezione precedente non ci dice quale sia la forma esplicita della funzione  $f(v)$ , né la richiede. Un'informazione che abbiamo ottenuto è il risultato (4.15), che fissa il valore di  $\langle v^2 \rangle$  in relazione alla temperatura del gas. Un'altra informazione è che, dato che una probabilità per definizione è normalizzata a 1, deve valere  $\int f(v)dv = 1$ . Con la meccanica statistica e la meccanica newtoniana si può fare di più, in particolare si può dimostrare (ma qui non lo facciamo) che la funzione  $f(v)$  ha la forma

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (4.28)$$

Questa espressione è nota come distribuzione di Maxwell-Boltzmann. È una funzione che parte da 0 in  $v = 0$ , cresce proporzionalmente a  $v^2$  per velocità basse, raggiunge un massimo e poi scende esponenzialmente a 0 nel limite  $v \rightarrow \infty$ . La posizione del massimo è  $v_{\max} = \sqrt{2k_B T/m}$ , e si sposta verso velocità alte per temperature crescenti. Notiamo infine che l'esponenziale ha come argomento il rapporto tra le quantità  $(1/2)mv^2$  e  $k_B T$ ; quest'ultima rappresenta una scala di energia tipica per un gas all'equilibrio alla temperatura  $T$ . La forma della  $f(v)$  ci dice che una molecola del gas si muove tipicamente con un'energia cinetica dell'ordine di  $k_B T$ , e la probabilità di avere un'energia cinetica molto maggiore diventa esponenzialmente piccola al crescere di  $v$ .

Con questa distribuzione di velocità a disposizione possiamo tornare indietro e rivedere un'altra delle ipotesi che avevamo usato nella sezione precedente, cioè l'aver trascurato le collisioni tra le particelle del gas e aver imposto che gli urti con le pareti avvenissero in modo elastico e con la sola inversione della componente perpendicolare della velocità. Queste approssimazioni possono essere rilassate. Possiamo benissimo ammettere collisioni elastiche tra le particelle del gas ad esempio, in modo che in ogni urto le particelle possano scambiarsi un po' della loro energia cinetica. Anzi, gli urti sono indispensabili per garantire un continuo rimescolamento delle velocità, in modo che eventuali configurazioni che deviassero dalla  $f(v)$  possano essere rapidamente "termalizzate" dalle collisioni. Analogamente possiamo ammettere che l'interazione con le pareti non sia fatta solo di urti elastici, ma possa comprendere anche situazioni più complesse, come urti anelastici o, addirittura, meccanismi di adesione momentanea alla parete con successivo rilascio, purché questi processi avvengano mantenendo inalterata la distribuzione di velocità  $f(v)$ .

## 4.4 Gas reali: modello di van der Waals

La teoria cinetica dei gas ci dà anche qualche idea per trattare di gas reali, non rarefatti. Un primo aspetto di un gas reale che differisce dai gas ideali è

l'interazione tra le molecole. Come abbiamo detto in precedenza, le molecole tendono ad attrarsi tra loro quando sono distanti; inoltre hanno una dimensione finita e, quando collidono, non possono compenetrarsi. Possiamo tentare di includere entrambi gli effetti nel modello microscopico del gas, almeno in modo euristico.

Cominciamo con la repulsione tra le molecole a corta distanza. Se immaginiamo una molecola come una sferetta dura, impenetrabile, allora nell'urto tra due molecole i loro centri di massa non possono avvicinarsi a meno di una distanza dell'ordine del loro diametro  $d$ . Questo implica che in ogni urto, una molecola avrà a disposizione meno volume in cui muoversi rispetto ad una particella puntiforme, e questo volume indisponibile è dell'ordine del volume di una sfera di raggio  $d$  (o metà di quello se ne assegniamo metà per ciascuna, ma qui il fattore numerico esatto è irrilevante). Per una mole di gas questo equivale a dire che il volume effettivamente disponibile per il moto delle molecole non è il volume del recipiente  $V$ , ma  $V$  meno un volume dell'ordine di  $N_A d^3$ , dove  $N_A$  è il numero di Avogadro. Per molecole con diametro pari a qualche frazione di nm (tra  $10^{-10}$  e  $10^{-9}$  m), il volume escluso per mole di gas sarà compreso tra  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$  m<sup>3</sup>/mol. Indichiamo con  $b$  questo volume escluso per mole (detto anche "covolume") e lo trattiamo come un parametro empirico, da fissare per ciascun gas per riprodurne l'equazione di stato osservata.

Per quanto riguarda l'interazione attrattiva a lunga distanza, conviene ragionare in termini di correzioni alla pressione. Se le molecole esercitano una reciproca debole attrazione, una molecola che si allontana dalle altre per andare a colpire la superficie del recipiente verrà trattenuta dalle altre, diminuendo l'energia cinetica con cui arriva ad urtare e diminuendo anche la probabilità di compiere l'urto, rispetto al caso del gas ideale. L'effetto netto è che, a parità di pressione  $P$  realmente esercitata dalla parete sul gas, e viceversa, le molecole all'interno del gas si muoveranno come se la pressione fosse maggiore. Van der Waals ipotizzò che questa correzione a  $P$  fosse proporzionale al quadrato della densità del gas o, equivalentemente, inversamente proporzionale al quadrato del volume molare  $V/n$ . Scriviamo la correzione nella forma  $a(n/V)^2$ , dove  $a$  è un altro parametro empirico.

Mettendo assieme i due argomenti, possiamo approssimare un gas reale come un gas ideale, che obbedisce alla solita equazione di stato  $P_{\text{id}}V_{\text{id}} = nRT$ , ma con il volume corretto dal covolume,  $V_{\text{id}} = V - nb$ , e la pressione corretta dall'effetto dell'interazione,  $P_{\text{id}} = P + a(n/V)^2$ . Allora l'equazione di stato diventa

$$\boxed{\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] \left( \frac{V}{n} - b \right) = RT} . \quad (4.29)$$

Questa è nota come equazione di stato di van der Waals.

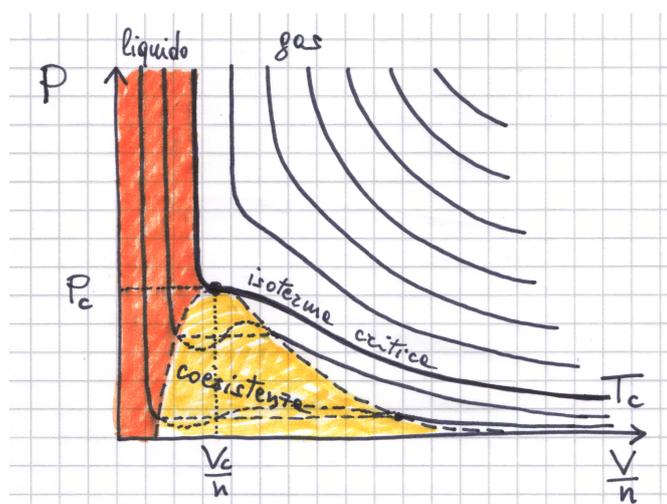


Figura 4.3: Isotherme di un gas reale nel modello di van der Waals. A temperature alte (in alto a destra nel diagramma) le isoterme sono ben approssimate da rami di iperbole come nel gas ideale. L'isoterma critica è la curva che ha un flesso in un punto, detto punto critico. Al di sotto dell'isoterma critica, il sistema esibisce una fase liquida (arancione) oppure di vapore (bianca). Quando un'isoterma tocca il bordo della regione gialla, il sistema si suddivide in una parte occupata dal liquido e una parte occupata dal vapore, che coesistono all'equilibrio tra loro.

Se tracciamo nel diagramma  $P$ - $V$  le curve corrispondenti a  $T$  costante, otteniamo le isoterme mostrate in figura. Il limite del gas ideale si raggiunge nel limite  $V \gg b$  e  $P(V/n)^2 \gg a$ , dove si riottiene la  $PV = nRT$  e le isoterme approssimano rami di iperbole. Per temperature più basse le curve deviano dal comportamento iperbolico, specie quando il gas è denso (volume molare piccolo) dove le isoterme diventano più ripide. Esiste una isoterma ad una temperatura critica  $T_c$  per la quale l'equazione di stato (4.29) ammette un flesso in un punto, detto punto critico. Per  $T < T_c$  le isoterme non sono più monotone e il sistema ammette stati di densità diversa all'equilibrio termico tra loro e alla stessa pressione. Tali stati corrispondono alle due fasi, liquida e gassosa, che possono coesistere durante una transizione di fase. Il modello in sé non è pensato per riprodurre le proprietà della fase liquida delle sostanze ma, nonostante questo, fornisce una buona descrizione qualitativa del diagramma di fase.

Il punto critico può essere ottenuto dall'equazione di stato (4.29) imponendo che la derivata prima e la derivata seconda della funzione  $P(V/n)$ , a  $T$  costante, siano nulle. In questo modo si trovano le relazioni tra i parametri del modello e le coordinate del punto critico:  $a = 3P_c(V_c/n)^2$ ,  $b = (1/3)V_c/n$ , e  $a/b = (27/8)RT_c$ . Nel diagramma di fase dei gas reali il punto critico esiste, e le sue coordinate sono misurabili. Questo ci permette di fissare, per ogni so-

stanza, i valori dei parametri del modello  $a$  e  $b$ . Valori tipici di  $a$  per i gas più comuni sono compresi tra 1 e  $10^{-2}$  Pa m<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup> e quelli di  $b$ , come avevamo già anticipato, tra  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$  m<sup>3</sup>/mol. Fissati i due parametri, si potrà tracciare il diagramma di fase e confrontarlo con quello osservato sperimentalmente. Ovviamente ci aspettiamo che il modello sia più affidabile nella fase gassosa, dove il modello fornisce una stima quantitativa della deviazione dall'equazione di stato del gas ideale.

Una predizione importante del modello di van der Waals è che l'energia interna del gas dipende non solo dalla temperatura, ma anche dal volume molare. Intuitivamente lo si capisce considerando l'energia interna del gas come somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale. Nel gas ideale l'energia potenziale non c'è; invece nel modello di van der Waals c'è ed è associata all'interazione debolmente attrattiva tra le molecole. Una forza attrattiva corrisponde ad un'energia potenziale crescente con la distanza tra le molecole. Dunque, se aumentiamo il volume a disposizione delle molecole, le molecole si troveranno mediamente più distanti tra loro e l'energia potenziale media crescerà.

Supponiamo di eseguire questa espansione in modo libero e adiabatico, allora  $Q = W = 0$  e il primo principio impone che  $\Delta U = 0$ . D'altra parte, come abbiamo appena detto, l'energia potenziale alla fine dell'espansione è aumentata e, se vogliamo che il contenuto totale di energia del gas rimanga invariato, allora il gas deve aver diminuito la sua energia cinetica; concludiamo così che il gas reale si raffredda in un'espansione libera adiabatica. Questo è il motivo per il quale i frigoriferi di casa, come gran parte delle macchine frigorifere di uso comune, usano l'espansione forzata di un gas come meccanismo di raffreddamento: tramite una pompa, un gas viene forzato ad espandersi attraverso un ugello che collega una camera dove si trova a pressione alta con una camera a pressione più bassa; il gas espande e si raffredda, e poi percorre una tubatura a serpentina che permette lo scambio termico con la cella del frigorifero da cui assorbe calore; così facendo si riscalda, la pompa lo riporta in pressione e il ciclo di espansione viene ripetuto.

Per ricavare l'espressione esplicita di  $U$  in funzione di  $T$  e  $V/n$  ci serve qualche relazione termodinamica in più. Presentiamo qui la derivazione completa, per chi fosse interessato. Chi non lo è può andare direttamente alla prossima sezione.

Semplifichiamo la notazione indicando con  $v = V/n$  il volume molare (da non confondere con la velocità della sezione precedente). Poi consideriamo un qualunque sistema idrostatico, di coordinate  $T$ ,  $P$  e  $v$ , che soddisfi una generica equazione di stato che le lega. Prendiamo l'espressione di  $U$  come funzione di  $T$  e  $v$  e calcoliamo il suo differenziale

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right) dv, \quad (4.30)$$

dove è sottinteso che la derivata parziale rispetto ad una variabile implica che si tenga costante l'altra. Allo stesso modo prendiamo la funzione entropia,  $S(T, v)$ , e il suo differenziale

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right) dv . \quad (4.31)$$

Poi consideriamo il primo principio per trasformazioni infinitesime reversibili (quasistatiche e senza dissipazioni), che si può scrivere nella forma  $(\delta Q)_{\text{rev}} = dU + PdV = dU + nPdv$ , e usiamo la definizione  $(\delta Q)_{\text{rev}} = TdS$ . Il primo principio diventa

$$TdS = dU + nPdv , \quad (4.32)$$

ovvero

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right) dv + nPdv \right] . \quad (4.33)$$

Confrontando questa con la precedente (4.31), troviamo

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) \quad (4.34)$$

e

$$\left( \frac{\partial S}{\partial v} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right) + \frac{nP}{T} . \quad (4.35)$$

Ora, dato che  $S$  è una funzione di stato e  $dS$  è un differenziale esatto, deve valere

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v} ; \quad (4.36)$$

dal punto di vista fisico questo equivale a dire che un incremento di volume e temperatura del gas porta alla stessa variazione di entropia, indipendentemente dall'ordine con cui vengono incrementate le coordinate. La stessa uguaglianza vale per le derivate seconde miste della funzione  $U$ . Dunque, derivando la (4.34) rispetto a  $v$  e la (4.35) rispetto a  $T$  e usando la (4.36) si ottiene

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right) + \frac{nP}{T} \right]_v , \quad (4.37)$$

dove i pedici indicano quali grandezze vanno tenute costanti nel calcolare le derivate. Svolgendo i calcoli e tenendo conto che la pressione  $P$  può generalmente essere espressa come funzione di  $T$  e  $v$  tramite l'equazione di stato, si ha

$$\frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P , \quad (4.38)$$

ovvero

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P}. \quad (4.39)$$

Quest'ultima relazione è del tutto generale e vale per qualsiasi sistema idrostatico. Se la applichiamo al gas ideale, per il quale vale  $P = nRT/V$ , si ottiene semplicemente  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ ; questo implica che  $U$  è costante lungo le isoterme del gas, ovvero  $U = U(T)$ , come già sapevamo. Se invece usiamo l'equazione di stato di van der Waals, il risultato è diverso. Riscriviamo dapprima l'equazione (4.29) nella forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (4.40)$$

poi ne calcoliamo la derivata rispetto a  $T$  e la inseriamo nella (4.38). Otteniamo

$$\frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}, \quad (4.41)$$

da cui per integrazione si ricava

$$\frac{U}{n} = -\frac{a}{v} + f(T). \quad (4.42)$$

Per ottenere la forma della funzione  $f(T)$  basta ricorrere all'espressione (2.13) del calore specifico a volume costante per un sistema idrostatico, che può essere scritta in questo modo:  $nc_V = (\partial U/\partial T)_v$ . Usando l'espressione precedente per  $U$ , otteniamo  $c_V = df/dT$  ovvero  $f(T) = c_V T + \text{costante}$ . In conclusione, l'energia interna del gas di van der Waals, a meno di una costante additiva arbitraria, vale

$$\frac{U}{n} = c_V T - \frac{a}{v}. \quad (4.43)$$

Come si vede, e come avevamo anticipato sulla base di argomenti qualitativi, l'energia interna dipende anche dal volume molare. Si vede anche che se espandiamo in modo libero e adiabatico il gas, il volume molare aumenta, l'energia interna deve rimanere costante, e dunque  $T$  deve diminuire. Il secondo termine a destra dell'uguale ci permette di gustare un gelato anche (e soprattutto) d'estate.

## 4.5 Entropia e disordine

Fin qui abbiamo mostrato che una descrizione dei sistemi macroscopici in termini di dinamica microscopica, compatibile con le leggi della termodinamica, è

possibile, almeno in casi semplici. Lasciemo alla meccanica statistica il compito di trattare i casi meno semplici. Prima però ci manca ancora qualcosa di importante: dare un significato microscopico all'entropia. Per farlo usiamo ancora il gas ideale e, in particolare, la solita espansione libera e adiabatica.

Da quanto visto nella sezione 3.9 sappiamo che, quando espandiamo in modo libero e adiabatico  $n$  moli di un gas ideale da un volume iniziale ad un volume doppio, la variazione di entropia è  $\Delta S = nR \ln 2$ , che per una mole di gas significa 5.76 J/K. Dal punto vista delle molecole le due configurazioni differiscono solo per il maggior spazio disponibile che hanno per muoversi. L'energia cinetica media è la stessa (stessa temperatura), ma la pressione sulle pareti è due volte più bassa se il volume è doppio, dato che il numero di urti con la parete nell'unità di tempo è proporzionale alla densità di particelle. Ma l'entropia che informazioni ci dà? Per dare una risposta utilizziamo argomenti statistici e usiamo la seguente analogia: consideriamo l'espansione del gas come la distribuzione degli elementi di un insieme in due sottoinsiemi distinti (calzini in due cassetti, palline da tennis in due cesti, carte da gioco in due mazzi, ecc.).

Supponiamo di avere a disposizione  $N$  elementi distinguibili di un sistema (ad esempio carte da gioco, ciascuna diversa dall'altra) e di poterli distribuire in due scomparti distinti, uno a sinistra e uno a destra. Chiamiamo  $k$  il numero di elementi che stanno nello scomparto di sinistra e  $N - k$  in quello di destra. Il valore  $k = 0$  corrisponde a tutte le carte a destra, mentre  $k = N$  corrisponde a tutte le carte a sinistra. Per  $k$  intermedi abbiamo molti modi possibili di distribuire le carte, ma se siamo interessati semplicemente alla configurazione "macroscopica" del sistema, conoscere  $k$  ci può bastare. Guardando il sistema nel suo insieme, riusciamo a distinguere stati con  $k$  diverso (quante carte stanno da una parte e quante dall'altra), ma non distinguiamo il dettaglio (quali carte si trovano di qua o di là). Per analogia con i sistemi termodinamici,  $k$  può essere intesa come la grandezza macroscopica che definisce lo stato del sistema nella sua interezza (la coordinata termodinamica), mentre le informazioni dettagliate su dove si trovi una specifica carta sono l'analogo degli stati microscopici dello stesso sistema, come la posizione di ciascuna molecola nella teoria cinetica dei gas. Chiamiamo "macrostato" uno stato che corrisponde ad una delle risposte possibili alla domanda "quanti elementi stanno in uno dei due scomparti e quanti nell'altro?". Invece chiamiamo "microstato" uno stato che corrisponde ad una delle possibili risposte alla domanda "quali elementi stanno a destra e quali a sinistra?". Per come abbiamo definito questi microstati, due configurazioni che differiscono solo per permutazioni degli elementi nei due scomparti corrispondono allo stesso microstato.

Dato un macrostato  $k$  è utile calcolare il numero di microstati diversi che lo realizzano. Il problema è del tutto equivalente a stabilire quante commissioni di laurea diverse, di  $k$  professori ciascuna, possono essere formate in un dipartimento composto da  $N$  professori, tenuto conto che in ciascuna commissione

non importa l'ordine in cui si è nominati o dove ci si dispone in aula. Nel linguaggio del calcolo combinatorio, si tratta di trovare le “combinazioni semplici (senza ripetizione)” di  $k$  elementi in un insieme di  $N$  elementi. Il numero cercato è

$$C_{N,k} = \frac{N!}{(N-k)!k!} = \binom{N}{k}, \quad (4.44)$$

dove l'ultimo simbolo è il cosiddetto coefficiente binomiale. Questo numero vale 1 per  $k = 0$  e  $k = N$ , ed ha un valore massimo per  $k = N/2$ .

Ora supponiamo di avere un dispositivo che opera in modo del tutto casuale, distribuendo gli elementi del nostro sistema nello scomparto di destra o di sinistra. Ad esempio possiamo tirare una riga in terra e lanciare in aria a caso le carte; quelle che cadono a sinistra della riga le riponiamo nello scomparto di sinistra e quelle che cadono a destra le mettiamo nello scomparto di destra. Oppure prendiamo in mano ogni carta e lanciamo una moneta per stabilire se va riposta a sinistra o destra. Qualsiasi meccanismo va bene purché garantisca l'equiprobabilità di tutte le sequenze (ogni carta ha la stessa probabilità di finire a sinistra come a destra), cioè l'equiprobabilità di tutti i microstati del sistema: in una sequenza di molte distribuzioni ripetute, ogni microstato appare con la stessa frequenza di tutti gli altri.

A questo punto calcoliamoci la probabilità  $\mathcal{P}_k$  di realizzare un certo macrostato con  $k$  elementi a sinistra. La probabilità, per definizione, è il rapporto tra tutti i casi buoni (quelli in cui si ottiene il macrostato  $k$ ) e tutti i casi possibili, in una sequenza di molte, idealmente infinite, distribuzioni casuali ripetute:

$$\mathcal{P}_k = \frac{\text{numero di casi buoni}}{\text{numero di casi possibili}}. \quad (4.45)$$

Dato che in tale sequenza la frequenza con cui appare ogni microstato è la stessa, la probabilità di ottenere un certo macrostato sarà proporzionale al numero di microstati che lo realizza. Chiamiamo  $\Omega_k$  tale numero, allora

$$\mathcal{P}_k = \frac{\Omega_k}{\sum_k \Omega_k}. \quad (4.46)$$

Nel caso che stiamo trattando  $\Omega_k$  coincide con il coefficiente binomiale  $C_{N,k}$  e la somma a denominatore vale  $2^N$ . In realtà, se il nostro scopo è quello di arrivare ad un analogo termodinamico, non conviene concentrarci sul valore della probabilità di un macrostato; conviene piuttosto confrontare la probabilità di due macrostati diversi. Prendiamo un macrostato A e un macrostato B. Il rapporto delle probabilità è

$$\frac{\mathcal{P}_B}{\mathcal{P}_A} = \frac{\Omega_B}{\Omega_A}, \quad (4.47)$$

e in questo rapporto il fattore di normalizzazione comune (la somma sul numero di tutti i microstati possibili) sparisce.

Un esempio significativo consiste nel scegliere come macrostato A quello in cui tutti gli elementi stanno in uno solo dei due scomparti ( $k = 0$  oppure  $k = N$ , per i quali  $\Omega_k = 1$ ) e il macrostato B come quello in cui gli elementi sono metà per scomparto ( $k = N/2$ , per il quale  $\Omega_k = C_{N/2, N/2}$ ). In tal caso si ha

$$\frac{\mathcal{P}_B}{\mathcal{P}_A} = \frac{\Omega_B}{\Omega_A} = \frac{\Omega_{k=N/2}}{\Omega_{k=0}} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}, \quad (4.48)$$

Questo significa che, ad esempio, usando il nostro dispositivo di lancio casuale per distribuire 40 carte in due scomparti, il macrostato che ha 20 carte per scomparto ha una probabilità  $40!/(20!20!) = 137846642602$  volte maggiore del macrostato con tutte le carte in uno scomparto solo.

La quantità  $\Omega$  gioca il ruolo di una probabilità non normalizzata. È nota anche come probabilità termodinamica e, come abbiamo appena visto, può essere usata per stabilire quanto un macrostato sia più o meno probabile di un altro. Possiamo darle anche un significato in termini di “disordine”. Il disordine può essere associato alla mancanza di informazione. Ad esempio, se in una collezione di libri distribuiti su due scaffali, alla domanda “in quale scaffale si trova il tal libro?” riusciamo a rispondere con certezza, per qualsiasi libro, allora diciamo che i libri si trovano in una configurazione ordinata. Se la distribuzione dei libri è puramente casuale, l’unico modo per ottenere una risposta certa alla domanda precedente è che i libri stiano tutti in uno dei due scaffali, con l’altro vuoto. Diremo allora che il sistema si trova in un stato ordinato (in riferimento alla domanda posta). Se invece lo scaffale di sinistra contiene un libro e quello a destra  $N - 1$ , la risposta potrà essere formulata solo in termini probabilistici, del tipo: “quel libro molto probabilmente si trova a destra, ma ha una probabilità pari a  $1/N$  di trovarsi a sinistra”; il sistema è poco disordinato. Il disordine cresce se il numero di libri sullo scaffale più sguarnito cresce. Il massimo disordine si ha quando la probabilità di trovare il libro a destra o sinistra è la stessa, cioè quando ogni scaffale contiene metà libri. In tal caso non abbiamo alcuna informazione che ci indirizzi preferibilmente verso uno scaffale piuttosto che l’altro per trovare il libro che volevamo leggere.

Cerchiamo una grandezza che quantifichi il grado di disordine di un sistema. Se esiste la indichiamo con la lettera  $S$ . Vogliamo che sia una grandezza estensiva, in modo che il disordine di un sistema composto da un certo numero di sottosistemi sia la somma delle disordine di ciascuno di questi. Per come abbiamo introdotto il concetto di disordine nel paragrafo precedente, appare evidente che il grado di disordine di una certa configurazione macroscopica  $k$  del sistema è strettamente legato alla sua probabilità  $\Omega$  (numero di microstati che realizzano il macrostato) in modo che il disordine è grande se  $\Omega$  è grande. Supponiamo quindi che  $S$  sia una funzione monotona di  $\Omega$ , e assumiamo an-

che questa funzione  $S(\Omega)$  sia universale, cioè si applichi a tutti i sistemi indipendentemente dalla loro natura e dal tipo di elementi che li costituiscono (carte da gioco, libri, molecole, ecc.).

Per ricavare la forma della funzione  $S(\Omega)$  ragioniamo in questo modo. Prendiamo due sistemi 1 e 2, indipendenti. Siano  $\Omega^{(1)}$  e  $\Omega^{(2)}$  le probabilità termodinamiche associate a due particolari macrostati di tali sistemi, e siano  $S^{(1)} = S(\Omega^{(1)})$  e  $S^{(2)} = S(\Omega^{(2)})$  i valori della funzione  $S$  calcolati per quei macrostati. Ora consideriamo il sistema composto 1+2. Per l'estensività di  $S$  avremo che l'entropia totale è  $S^{(1+2)} = S^{(1)} + S^{(2)}$ . D'altra parte  $S^{(1+2)}$  è anche uguale per definizione al valore della funzione universale  $S(\Omega)$  calcolata per  $\Omega = \Omega^{(1+2)}$ , che è il numero di microstati che realizzano il macrostato complessivo del sistema. Dunque possiamo scrivere

$$S(\Omega^{(1+2)}) = S(\Omega^{(1)}) + S(\Omega^{(2)}). \quad (4.49)$$

A questo punto notiamo che  $\Omega^{(1+2)}$  è il prodotto di  $\Omega^{(1)}$  e  $\Omega^{(2)}$ , dato che per ogni microstato di un sottosistema 1 ve ne sono  $\Omega^{(2)}$  del sottosistema 2. In effetti  $\Omega$  si comporta come una probabilità (a meno della normalizzazione che qui è ininfluente) e la probabilità per eventi indipendenti è moltiplicativa. Dunque

$$S(\Omega^{(1)}\Omega^{(2)}) = S(\Omega^{(1)}) + S(\Omega^{(2)}). \quad (4.50)$$

Si può dimostrare che l'unica funzione che soddisfa questa proprietà è il logaritmo:

$$S(\Omega) = C \ln \Omega, \quad (4.51)$$

con  $C$  costante.

Ora torniamo al caso degli  $N$  elementi distribuiti casualmente in due scomparti e calcoliamo la differenza tra i valori di  $S$  calcolati nella configurazione con tutti gli  $N$  elementi in un solo scomparto e la configurazione con  $N/2$  elementi per scomparto. Chiamiamo A la prima e B la seconda. Dunque la differenza  $\Delta S = S(B) - S(A)$  sarà

$$\Delta S = S(\Omega_{k=N/2}) - S(\Omega_{k=0}) = C \ln \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} - C \ln 1, \quad (4.52)$$

ovvero

$$\Delta S = C \ln \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}. \quad (4.53)$$

Ora, se  $N$  è un numero grande, possiamo usare l'approssimazione di Stirling per il logaritmo dei fattoriali:

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad (4.54)$$

e l'espressione precedente diventa

$$\Delta S = CN \ln 2. \quad (4.55)$$

Bene. Ora ci siamo quasi. Basta accorgersi che gli stati A e B rappresentano anche due possibili distribuzioni di molecole in un volume idealmente suddiviso in due scomparti uguali, in cui le molecole siano libere di muoversi con moti del tutto casuali. Il moto rapido delle molecole, con gli urti tra loro e con le pareti, produce un effetto equivalente ad un dispositivo che distribuisce casualmente, istante per istante, le molecole nello scomparto di destra e di sinistra. Dato che la nostra misura del disordine,  $S$ , è universale, si applica anche a loro. E la differenza tra i valori della funzione  $S$  tra lo stato in cui le molecole occupano tutto il volume e lo stato in cui stanno tutte da una parte è proprio l'espressione precedente di  $\Delta S$ . Vi ricorda qualcosa? Dovrebbe ricordarvi l'espressione per la differenza di entropia tra gli stessi stati di un gas ideale

$$\Delta S = nR \ln 2, \quad (4.56)$$

che, usando la definizione della costante di Boltzmann  $k_B = R/N_A$ , dove  $N_A$  è il numero di Avogadro, possiamo scrivere come

$$\Delta S = Nk_B \ln 2. \quad (4.57)$$

Questo risultato veniva dalla definizione termodinamica di entropia (3.28), mentre la (4.55) viene dalla definizione di misura del disordine, così come l'abbiamo elaborata in questa sezione. Le due espressioni coincidono se  $C = k_B$ . Dunque la funzione (4.51) diventa

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \quad (4.58)$$

e può essere identificata con l'entropia di un sistema qualsiasi, in funzione della probabilità termodinamica  $\Omega$  che caratterizza i suoi macrostati. Questa espressione è probabilmente una delle più significative nell'intero sviluppo della fisica. Essa rappresenta il primo caso in cui una trattazione di tipo statistico/probabilistico entra in modo determinante nella descrizione di sistemi fisici e, come vedremo ora, permette di riconciliare il secondo principio della termodinamica con le leggi della meccanica che descrive gli stessi sistemi a livello microscopico.

## 4.6 Interpretazione statistica del II principio

Riconsideriamo la legge dell'aumento dell'entropia. La termodinamica ci dice che un generico sistema isolato, preparato inizialmente un certo stato, se lasciato libero evolverà verso uno stato di entropia maggiore (o al più uguale se la trasformazione è reversibile). Alla luce dell'espressione (4.58), lo stesso processo può essere visto come il passaggio da uno stato di minor disordine ad uno di maggior disordine. Questa tendenza al disordine non è dettata dalle

leggi meccaniche che governano il moto delle particelle; queste leggi, anzi, sono invarianti per inversione del segno del tempo e, perciò, non possono privilegiare alcun verso temporale. Gli stati che sono realizzabili da un punto di vista meccanico, possono essere tutti realizzati; la natura è equanime con loro e gli assegna la stessa probabilità di avverarsi; questo significa che, se si aspetta un tempo sufficientemente lungo, ciascuna delle configurazioni microscopiche meccanicamente possibili si realizzerà, con la stessa frequenza delle altre. Ma queste configurazioni costituiscono i microstati del sistema, non i macrostati. Dal punto di vista termodinamico contano solo i macrostati, e questi non sono affatto equiprobabili. Nell'evoluzione del sistema, un macrostato apparirà tanto più frequentemente quanti più microstati lo realizzano.

Ad esempio, se una mole di particelle può occupare un volume  $V$ , una qualsiasi delle molte configurazioni microscopiche che corrispondono a metà particelle a sinistra e metà a destra, ha la stessa probabilità di accadere di una configurazione in cui tutte le particelle sono a destra; ma le prime sono  $N!/[(N/2)!(N/2)!]$ , con  $N \sim 6 \times 10^{23}$ , mentre la seconda è una sola. Quindi, se il gas è lasciato libero di esplorare tutte le configurazioni possibili, lo troveremo nel macrostato con metà particelle per parte  $N!/[(N/2)!(N/2)!] \sim 10^{10^{23}}$  volte più frequentemente che nello stato con le particelle tutte da una parte. Per quanto piccolo sia il tempo richiesto al gas per modificare in modo casuale la sua configurazione microscopica (ad esempio qualche millisecondo, che sarebbe il tempo tipico per una molecola a temperatura ambiente per muoversi su distanze dell'ordine del metro, se non urtasse) il tempo di attesa per vedere realizzato lo stato con tutte le particelle da una parte sarebbe comunque enormemente maggiore della vita dell'universo, che è dell'ordine di  $10^{17}$  s! Di fatto, osserviamo il gas sempre distribuito uniformemente in tutto il volume.

Volendo fare i pignoli, potremmo considerare anche macrostati con  $k$  particelle da una parte e  $N - k$  dall'altra e con  $k$  vicino a  $N/2$ . Anche macrostati di questo tipo hanno probabilità termodinamica grande, data da  $\Omega_k = N!/ [k!(N - k)!]$ , ma è facile vedere che questa è una funzione di  $k$  che ha un picco in  $N/2$  con una larghezza  $\Delta N$  dell'ordine di  $\sqrt{N}$ . Se la differenza tra le particelle a destra e a sinistra è maggiore di  $\sqrt{N}$ , la probabilità crolla a valori trascurabili. Quindi il sistema può effettivamente realizzare configurazioni con numeri diversi nei due settori, intorno a  $N/2$ , ma solo in un intervallo di ampiezza relativa  $\Delta N/N \sim 1/\sqrt{N}$ , e questa ampiezza relativa tende a zero nel limite di  $N \rightarrow \infty$ . Tradotto in altri termini, il gas ammette fluttuazioni di densità all'interno del contenitore, ma queste fluttuazioni sono trascurabili all'equilibrio nel limite termodinamico.

In conclusione, dato un sistema preparato in una qualsiasi configurazione iniziale, esso evolverà in modo da realizzare i suoi macrostati più probabili. Questo è il significato statistico della legge dell'aumento dell'entropia. Dato che tale legge, se applicata all'universo termodinamico, è una formulazione

equivalente del secondo principio della termodinamica, ne segue che la (4.58) fornisce un'interpretazione statistica dello stesso principio, del tutto consistente con le leggi che governano la dinamica su scala microscopica, ma allo stesso tempo indipendente da queste.

Prima di chiudere il capitolo, tuttavia, vale la pena ritornare ancora un attimo su alcuni aspetti rilevanti del nostro ragionamento: i) il meccanismo di generazione casuale dei microstati; ii) la modalità di conteggio dei microstati; iii) la distinguibilità degli elementi microscopici di un sistema.

Il primo aspetto ha a che fare con il “dispositivo” che genera casualmente microstati. Negli esempi fatti all'inizio parlavamo di carte lanciate a caso, o distribuite lanciando una moneta, ecc.; questi esempi ci servivano per convincerci dell'esistenza di microstati equiprobabili in un insieme di  $N$  elementi. Quando passiamo ai sistemi di particelle governati da leggi fisiche, il dispositivo deve essere fornito dalla natura stessa. Nel caso di un gas ideale in una scatola, la possibilità di realizzare microstati diversi in modo del tutto casuale è garantita dalla moltitudine di urti che avvengono tra le particelle e tra queste e le pareti. I movimenti sono così veloci e gli urti così frequenti che il sistema perde continuamente memoria delle posizioni e delle velocità che le particelle avevano in un istante precedente. L'energia meccanica disponibile al sistema continua a distribuirsi tra le particelle e il sistema è in grado, almeno in linea di principio, di esplorare tutte le configurazioni possibili. L'interpretazione statistica delle leggi della termodinamica richiede che esistano meccanismi di questo tipo. Nel gergo della meccanica statistica si parla di ipotesi ergodica o di sistemi ergodici, e la nozione statistica di entropia è strettamente legata all'ergodicità dei sistemi. Meglio tener presente il fatto che i sistemi dinamici non sono necessariamente ergodici. Questo può essere un limite per l'applicazione della meccanica statistica, ma non è un limite alla validità delle leggi della termodinamica.

Un modo più subdolo di mettere in crisi la termodinamica consiste nell'ideare un dispositivo diabolico che violi l'equiprobabilità dei microstati. Ad esempio, supponiamo che il recipiente di volume  $V$  che contiene il gas sia, al solito, diviso in due scomparti uguali connessi tramite una valvola che si può aprire e chiudere e che il meccanismo di apertura e chiusura sia governato da un diavoletto. All'inizio ci sono tante particelle a destra quante a sinistra, ma il diavoletto osserva le particelle che si avvicinano alla valvola: se una particella arriva da destra, il diavoletto apre la valvola, se arriva da sinistra la chiude. Continuando in questo modo, il numero di particelle nello scomparto a sinistra crescerà, fino a che tutto il gas si troverà confinato in quello scomparto, violando il secondo principio della termodinamica. Il diavoletto avrebbe potuto agire secondo criteri diversi: ad esempio, avrebbe potuto lasciare aperto il passaggio verso destra alle particelle che, provenendo da sinistra, avevano una velocità maggiore della media, e chiuso per quelle più lente, e il contrario

per il passaggio da destra verso sinistra. In questo modo, otterremmo un gas che all'inizio ha la stessa temperatura ovunque, ma alla fine è più caldo nello scomparto di destra e più freddo in quello di sinistra. Un meccanismo malefico di questo tipo è detto "diavoletto di Maxwell", perché fu Maxwell a proporlo, come un esperimento mentale, per sondare i limiti della teoria cinetica dei gas. L'apparente contraddizione con il secondo principio si risolve osservando che, in qualsiasi realizzazione pratica del diavoletto, il diavoletto stesso è un sistema fisico che interagisce con il gas. Per funzionare, tale sistema dovrà usare la luce per osservare le molecole e un qualche dispositivo, ad esempio di tipo elettronico, per elaborare le informazioni e attivare la valvola. Si può dimostrare che tutto ciò richiede energia, e produce anche un aumento di entropia che compensa la diminuzione di entropia del gas. La termodinamica non si fa mettere in crisi da trucchetti del genere.

Il secondo aspetto riguarda la nostra scelta di individuare i macrostati e i microstati in base alla risposta a domande del tipo "quanti elementi stanno a destra e quanti a sinistra?" oppure "quali elementi stanno a destra e quali a sinistra?". Nel caso delle particelle di un gas in un recipiente avremmo potuto anche classificare i microstati usando ulteriori informazioni, del tipo "a quale velocità si sta muovendo ogni particella?", o "in quale punto della scatola si trova?". In questo modo, per ogni macrostato, il numero di microstati diversi sarebbe stato enormemente maggiore; in particolare, per ogni microstato usato in precedenza avremmo un certo numero di nuovi microstati, classificati tramite i nuovi gradi di libertà che abbiamo introdotto nella modalità di conteggio. Siamo quindi portati a concludere che la probabilità termodinamica  $\Omega$  può essere modificata tramite una costante moltiplicativa, a seconda di come si contano i microstati. Una costante moltiplicativa in  $\Omega$  equivale, secondo la (4.58), ad una costante additiva nell'entropia. Così siamo salvi. Le leggi termodinamiche che governano le trasformazioni non risentono in alcun modo della costante additiva, purché sia la stessa per tutti i macrostati; quello che conta è la differenza di entropia, o il rapporto delle probabilità termodinamiche degli stati iniziali e finali di una trasformazione. Ciò che importa, dal punto di vista della trattazione statistica delle variazioni di entropia in un dato processo fisico, è che la modalità di conteggio dei microstati tenga conto dei gradi di libertà essenziali, quelli minimi necessari a descrivere il processo. Tutto il resto cambia solo la costante additiva arbitraria nella funzione  $S$ . Ma questo ci suggerisce anche qualcosa di più: cercare un criterio per fissare univocamente il valore della costante additiva (ovvero un sistema termodinamico a cui associare un valore di riferimento di  $S$ , ad esempio  $S = 0$ ), è equivalente, dal punto di vista statistico, a individuare un criterio univoco per contare i microstati di un sistema. In meccanica classica questo è un problema difficile da risolvere ma, di nuovo, questo è un limite della meccanica, non della termodinamica, e sarà la meccanica quantistica a dare una mano per superarlo.

Infine il terzo aspetto è quello della distinguibilità. Se le particelle fossero identiche e non esistesse alcun modo per etichettarle, tutto il nostro ragionamento sul conteggio dei microstati, così come l'abbiamo impostato nella sezione 4.5, verrebbe messo in crisi. Sarebbe come avere un mazzo di carte bianche tutte uguali, dividerlo in due mazzi di  $k$  e  $N - k$  carte ciascuno e tentare di distinguere le diverse configurazioni in base a quali carte si trovano in un mazzo e quali nell'altro. Apparentemente non si può fare: non si possono contare i microstati in questo modo e, dunque, non si può stimare la probabilità termodinamica  $\Omega_k$ . Nel caso di un gas, effettivamente, è come avere carte tutte bianche, dato che le molecole del gas sono proprio tutte uguali. Sembra un problema insormontabile, ma non lo è. La soluzione sta nei fondamenti stessi della meccanica newtoniana. Le leggi di Newton riguardano particelle che si muovono nello spazio secondo traiettorie univocamente determinate dalle soluzioni delle equazioni del moto. Date  $N$  particelle, in ogni istante è possibile, in linea di principio, misurare posizione e velocità di ciascuna, ricostruendone il passato e predicendone il futuro. Questo significa che, data la configurazione del sistema in un dato istante arbitrario, possiamo idealmente associare a ciascuna particella un numero d'ordine che può essere usato in tutti gli istanti successivi per identificare le traiettorie individuali. Se la particella numero 43 era nello scomparto di destra nell'istante iniziale, sapremo se e quando si troverà a sinistra in un qualsiasi istante successivo. In questo modo potremo contare i diversi microstati come avevamo fatto precedentemente, e i nostri ragionamenti sono salvi. Quindi, se il gas è descritto dalla meccanica newtoniana, come avevamo supposto fin dal principio, allora le particelle sono sempre distinguibili, anche se sono le molecole di  $O_2$  in una bombola di ossigeno. Si badi che non stiamo dicendo che le traiettorie debbano essere osservabili in pratica, basta che lo siano in linea di principio. Nella pratica potrebbe essere molto complicato, o non realizzabile con gli strumenti a disposizione, ma ciò non costituisce un limite alla validità dell'espressione  $S = k_B \ln \Omega$ .

E se, al posto della meccanica newtoniana, usassimo la meccanica quantistica? In tal caso, come conseguenza del principio di incertezza di Heisenberg, potremmo trovarci nell'impossibilità di determinare, anche in linea di principio, le traiettorie delle particelle. In particolare, date due generiche particelle che si avvicinano una da destra e l'altra da sinistra, si urtano, e dopo l'urto escono, diciamo, una verso il basso e l'altra verso l'alto, non c'è modo di sapere se quella uscita verso l'alto era quella che inizialmente veniva da destra, o se era l'altra, nemmeno avendo a disposizione strumenti di misura ideali. Questa mancanza di informazione rende le particelle veramente indistinguibili nel conteggio dei microstati. Non dobbiamo spaventarci: per un gas che segue le leggi della meccanica quantistica, la definizione statistica di entropia (4.58) va modificata per tener conto di un modo diverso di individuare e contare le configurazioni possibili del sistema, che sia corretto nel contesto di quella teoria, ma

il resto dei nostri ragionamenti non cambia. In particolare non cambia l'interpretazione dell'entropia come misura del disordine, e della legge dell'aumento dell'entropia come la tendenza della Natura a realizzare i macrostati più probabili tra quelli ammissibili per un dato sistema, assegnate le condizioni iniziali e i vincoli esterni. Resta poi inteso che i principi della termodinamica valgono ancora, indipendentemente dalla teoria che usiamo per rendere conto del moto delle particelle che costituiscono il sistema. D'altra parte la termodinamica è nata proprio allo scopo di formulare leggi generali per il comportamento dei sistemi macroscopici, a prescindere dalla loro struttura interna microscopica, e adempie questo compito da quasi due secoli, egregiamente.

# Appendice A

## Equilibrio termico, principio zero e temperatura

Qui mostriamo come il principio zero della termodinamica implichi una relazione funzionale tra la temperatura di un sistema e le altre sue coordinate termodinamiche. A tale scopo consideriamo tre sistemi termodinamici A, B e C e supponiamo, per semplicità e senza perdere di generalità, che il loro stato sia descrivibile da due coordinate, ad esempio il volume  $V$  e la pressione  $P$  [seguiamo la trattazione che si trova in *Classical and Statistical Thermodynamics*, di Ashley H. Carter (Prentice Hall, New Jersey, 2001)].

Come abbiamo detto nel primo capitolo, due sistemi sono tra loro in equilibrio termico se le loro coordinate termodinamiche non sono indipendenti. Una variazione di una o più coordinate di uno dei due implica una ben definita variazione di una più coordinate dell'altro. Formalmente questo equivale a dire che se A e C sono in equilibrio termico allora esiste una funzione delle loro quattro coordinate per cui vale

$$f_1(P_A, V_A, P_C, V_C) = 0 \quad (\text{A.1})$$

e se B è in equilibrio con C, allora esiste un'altra funzione per cui vale

$$f_2(P_B, V_B, P_C, V_C) = 0 . \quad (\text{A.2})$$

Possiamo invertirle entrambe per estrarre  $P_C$  da ciascuna, in modo da scrivere  $P_C$  come funzione delle altre coordinate. Dalla prima equazione si avrà

$$P_C = g_1(P_A, V_A, V_C) \quad (\text{A.3})$$

e dalla seconda

$$P_C = g_2(P_B, V_B, V_C) , \quad (\text{A.4})$$

ma  $P_C$  deve essere lo stesso nei due casi, da cui segue che

$$g_1(P_A, V_A, V_C) = g_2(P_B, V_B, V_C) . \quad (\text{A.5})$$

Da questa possiamo estrarre  $P_A$ , che quindi sarà una funzione di quattro coordinate:

$$P_A = F(V_A, P_B, V_B, V_C) . \quad (\text{A.6})$$

Bene, a questo punto sfruttiamo finalmente il principio zero: se A che B sono entrambi in equilibrio con C, allora essi sono anche in equilibrio tra loro, e dunque deve valere

$$f_3(P_A, V_A, P_B, V_B) = 0 \quad (\text{A.7})$$

da cui possiamo ancora estrarre  $P_A$  nella forma

$$P_A = G(V_A, P_B, V_B) . \quad (\text{A.8})$$

Le due funzioni  $F$  e  $G$  esprimono la stessa quantità ma differiscono per il fatto che la prima contiene la variabile  $V_C$  e la seconda no. Come possono essere uguali? La risposta è che le funzioni  $g_1$  e  $g_2$ , da cui abbiamo ricavato la  $F$ , debbono essere tali da far sparire automaticamente  $V_C$  quando le si pone uguali tra loro. La forma più generale che permette questa cancellazione è la seguente:

$$g_1 = \phi_1(P_A, V_A)\zeta(V_C) + \eta(V_C) \quad (\text{A.9})$$

e

$$g_2 = \phi_2(P_B, V_B)\zeta(V_C) + \eta(V_C) \quad (\text{A.10})$$

dove  $\zeta$  e  $\eta$  sono due funzioni di  $V_C$  soltanto. In questo modo, l'eguaglianza  $g_1 = g_2$  implica

$$\phi_1(P_A, V_A) = \phi_2(P_B, V_B) \quad (\text{A.11})$$

e la funzione  $F$  viene a dipendere solo da tre coordinate, come richiesto dal principio zero. Invertendo i ruoli fra i tre sistemi, è facile convincersi che esisterà anche una funzione  $\phi_3$  tale che

$$\phi_1(P_A, V_A) = \phi_2(P_B, V_B) = \phi_3(P_C, V_C) = \dots \quad (\text{A.12})$$

e abbiamo anche messo dei puntini perché lo stesso argomento si applica naturalmente al caso di più sistemi che siano in equilibrio termico con A, B e C. Dunque, in conclusione, abbiamo mostrato che esistono delle funzioni delle coordinate dei sistemi termodinamici che, quando tali sistemi sono in equilibrio termico tra loro, assumono esattamente lo stesso valore. Questo valore comune lo chiamiamo temperatura:

$$\theta = \phi(P, V) \quad (\text{A.13})$$

o più in generale

$$\theta = \phi(X_1, X_2, \dots) \quad (\text{A.14})$$

dove le  $X_i$  sono le coordinate termodinamiche di un sistema, esclusa la temperatura stessa. La relazione che lega la temperatura di un sistema alle altre

coordinate termodinamiche in condizioni di equilibrio termico è solitamente detta *equazione di stato*. Il simbolo usato per la temperatura non è rilevante. Qui abbiamo usato  $\theta$ , ma nulla cambia nel ragionamento se usiamo diverse scale empiriche e una diversa notazione. D'altra parte, lo schema formale che abbiamo usato suggerisce anche cosa sia un termometro. Se conosciamo (o possiamo congetturare) la forma esplicita dell'equazione di stato di un particolare sistema termodinamico, in modo da sapere come varia ad esempio una delle coordinate  $X$  con la temperatura tenendo costanti le altre, allora possiamo usare quel sistema come termometro. Quando lo poniamo in contatto con un altro sistema, una volta raggiunto l'equilibrio termico, possiamo misurare la grandezza  $X$  e da questa dedurre il valore della temperatura. In tal caso, la grandezza  $X$  assume il ruolo di caratteristica termometrica.



# Appendice B

## Temperatura assoluta

Nel capitolo 3.6 abbiamo mostrato come si può definire una scala di temperatura assoluta basandosi sul teorema di Carnot. In questa appendice approfondiamo la questione allo scopo di rendere più trasparente il legame tra temperatura assoluta  $T$  e le altre scale empiriche di temperatura.

Per prima cosa consideriamo un sistema termodinamico qualsiasi i cui stati di equilibrio siano determinati dalla temperatura e da un insieme di altre coordinate termodinamiche. Per semplicità immaginiamo che siano solo due,  $X_1$  e  $X_2$ , ma non cambia nulla se sono di più, se sono la pressione e il volume o altre. Supponiamo di indicare con  $\theta$  la temperatura del sistema misurata con una qualsiasi scala empirica predefinita in qualche modo operativo, come quella dei termometri a gas o qualsiasi altra. In ogni stato di equilibrio del sistema deve valere una relazione del tipo  $\theta = \phi(X_1, X_2)$ . Nel piano  $X_1$ - $X_2$ , le trasformazioni isoterme reversibili stanno sulle curve determinate da  $\phi = \text{costante}$  (se le coordinate  $X_i$  sono più di due, le curve diventano superfici, ma il ragionamento non cambia). Tali curve non si incrociano mai, perchè altrimenti il punto di incrocio corrisponderebbe ad uno stato di equilibrio con due valori diversi di temperatura. Sempre nel piano  $X_1$ - $X_2$  possiamo anche tracciare le curve che rappresentano trasformazioni adiabatiche reversibili. La relazione funzionale tra le coordinate lungo queste curve non ci interessa; ci basta sapere che anche queste curve non si incrociano mai. Infatti, se esistesse un punto di incrocio potremmo costruire un ciclo in cui il sistema, partendo da quel punto, si espande lungo una delle due adiabatiche, ad esempio quella con minor pendenza, poi passa da una all'altra tramite una compressione isoterma sfruttando un termostato, e poi torna al punto di partenza lungo l'adiabatica più ripida. In un ciclo come questo il sistema eseguirebbe lavoro usando un solo termostato, violando così il secondo principio.

A partire da queste premesse ora possiamo costruire un ciclo reversibile usando due adiabatiche e due isoterme che le incrociano. Siano  $\theta_1$  e  $\theta_2$  le temperature dei due termostati con cui il sistema è a contatto nelle isoterme.

Il teorema di Carnot ci assicura che il rapporto dei calori scambiati con i due termostati,  $|Q_1|/|Q_2|$ , non dipende dal sistema termodinamico che ha compiuto il ciclo, ma solo dai termostati. Questi sono univocamente caratterizzati dalle loro temperature e, dunque, possiamo scrivere

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(\theta_1, \theta_2). \quad (\text{B.1})$$

Rispetto al capitolo 3.6 qui abbiamo ommesso il suffisso “rev”, dando per implicito il fatto che stiamo trattando solo trasformazioni reversibili.

A questo punto introduciamo un terzo termostato a temperatura arbitraria  $\theta_0$ . Usando le curve adiabatiche di prima, possiamo riottenere lo stesso ciclo combinando due cicli in successione, uno tra le temperature  $\theta_1$  e  $\theta_0$  e l'altro tra le temperature  $\theta_0$  e  $\theta_2$ , avendo cura di scegliere il verso di percorrenza in modo tale che l'isoterma a temperatura  $\theta_0$  sia percorsa prima in un verso, poi nell'altro. Essendo composti da due isoterme e due adiabatiche reversibili, entrambi i cicli sono cicli di Carnot per cui valgono le relazioni

$$\frac{|Q_1|}{|Q_0|} = f(\theta_1, \theta_0) \quad (\text{B.2})$$

e

$$\frac{|Q_0|}{|Q_2|} = f(\theta_0, \theta_2). \quad (\text{B.3})$$

Il ciclo completo, composto dai due, è il ciclo di Carnot originario per cui vale la (B.1). D'altra parte, essendo il calore scambiato a temperatura  $t_0$  lo stesso in modulo, possiamo anche scrivere

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{|Q_1|}{|Q_0|} \frac{|Q_0|}{|Q_2|}, \quad (\text{B.4})$$

che implica

$$f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1, \theta_0)f(\theta_0, \theta_2). \quad (\text{B.5})$$

Ma il membro di destra dipende da tre variabili, mentre quello di sinistra solo da due. Per essere uguali è necessario che la variabile  $\theta_0$  sparisca nel prodotto. Questo è possibile soltanto se

$$f(\theta_i, \theta_j) = \frac{\varphi(\theta_i)}{\varphi(\theta_j)}, \quad (\text{B.6})$$

dove  $\varphi(\theta)$  è una funzione incognita della temperatura empirica  $\theta$ , mentre  $i, j$  è una qualunque coppia di indici diversi presi tra 0, 1 e 2. Concludiamo che in un ciclo di Carnot tra due termostati generici a temperatura  $\theta_1$  e  $\theta_2$  il rapporto dei calori scambiati ha la forma

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)}. \quad (\text{B.7})$$

A questo punto, nulla ci vieta di introdurre una nuova scala di temperatura  $T$ , definita come

$$T = A\varphi(\theta), \quad (\text{B.8})$$

con  $A$  costante arbitraria, in modo tale che

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (\text{B.9})$$

Dato che il rapporto dei calori è indipendente dalla natura del sistema termodinamico che abbiamo usato, anche il rapporto delle temperature  $T$  lo è, a differenza delle scale empiriche che invece dipendono dalla scelta di un particolare sistema termodinamico da usare come termometro e da una qualche congettura, da verificare a posteriori, sulla relazione funzionale tra una sua coordinata termodinamica (la caratteristica termometrica) e la temperatura da misurare. La definizione di  $T$  poggia solo sul secondo principio della termodinamica, che è del tutto generale, da cui discende il teorema di Carnot.

La funzione  $\varphi$  dipende da quale scala empirica vogliamo mettere in relazione con  $T$ , mentre la scelta di  $A$  è del tutto convenzionale. Ad esempio, dato che un ciclo di Carnot eseguito con un gas ideale ha un rendimento  $\eta = 1 - \theta_1/\theta_2$ , se  $\theta_1$  e  $\theta_2$  sono le temperature rispettivamente del termostato freddo e del termostato caldo misurate con la scala dei termometri a gas, allora  $|Q_1|/|Q_2| = \theta_1/\theta_2$ . La definizione di temperatura assoluta, applicata a questo caso, implica  $T_1/T_2 = \theta_1/\theta_2$ , ovvero

$$T = A\theta, \quad (\text{B.10})$$

e la scelta convenzionale di far coincidere il valore 273.16 sia di  $\theta$  che di  $T$  al punto triplo dell'acqua equivale a scegliere  $A = 1$ . Conviene sottolineare però, ancora una volta, che la relazione a cui siamo arrivati,  $T = \theta$ , è la relazione tra due scale diverse nella loro definizione formale e operativa. La scala dei termometri a gas ha significato solo laddove i gas rarefatti si comportano in un certo modo, obbedendo all'equazione di stato  $PV = nRT$ , mentre la scala  $T$  non dipende da cosa fanno i gas, ma poggia solo sulla validità del secondo principio della termodinamica.



## Appendice C

# Principi della termodinamica e funzioni di stato

La formulazione del primo e del secondo principio della termodinamica ha coinvolto alcune grandezze che sono funzioni di stato, come l'energia interna e l'entropia, e altre che non sono funzioni di stato, come il lavoro e il calore. L'energia interna è stata introdotta contestualmente alla formulazione del primo principio per dare espressione formale all'idea di conservazione dell'energia nel contesto dei fenomeni che coinvolgono, oltre a processi meccanici, anche contatti termici e scambi di calore. L'entropia invece è stata introdotta per dare forma matematica al secondo principio, come misura della reversibilità o irreversibilità delle trasformazioni. Lavorare con funzioni di stato è utile se si vuole che la teoria contenga relazioni generali tra le coordinate termodinamiche degli stati di equilibrio connessi da ogni possibile trasformazione. In questa Appendice vediamo un esempio che illustra l'efficacia delle funzioni di stato in tal senso.

Parlando dell'equazione di stato di van der Waals al capitolo 4.4 ad un certo punto avevamo utilizzato la relazione  $TdS = dU + nPdv$ , dove  $v = V/n$ . La possiamo riscrivere così

$$dU = TdS - PdV \tag{C.1}$$

e corrisponde al primo principio della termodinamica applicato a trasformazioni infinitesime reversibili di un sistema idrostatico, essendo  $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$  e  $\delta W_{\text{rev}} = PdV$ .

Ora mostriamo che, in realtà, la stessa relazione vale per tutte le trasformazioni del sistema idrostatico, non solo per quelle reversibili. Per fare questo, scegliamo arbitrariamente due stati iniziale e finale, A e B, che differiscono per una variazione infinitesima delle coordinate termodinamiche, e consideriamo le possibili trasformazioni che li connettono. Per tutte vale il primo principio

nella forma

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (\text{C.2})$$

dove i due termini a destra dipendono dal tipo di trasformazione, ma quello a sinistra no.

D'altra parte, come si è visto nella (3.49), il secondo principio della termodinamica garantisce che  $TdS = \delta Q_{\text{rev}} \geq \delta Q$ . Dunque il calore assorbito in una trasformazione reversibile è maggiore o uguale di quello assorbito in una trasformazione generica tra gli stessi stati. Chiamiamo  $q$  la differenza tra i due in modo che

$$\delta Q_{\text{rev}} = \delta Q + q \quad (\text{C.3})$$

con  $q \geq 0$ . Possiamo inserire questo risultato nel primo principio (C.2) per scrivere

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - (\delta W + q) = TdS - (\delta W + q) \quad (\text{C.4})$$

ovvero

$$\delta W + q = TdS - dU. \quad (\text{C.5})$$

Qui viene la parte interessante. Il membro di destra contiene le funzioni di stato  $U$  e  $S$  e quindi dipende solo dalle coordinate termodinamiche degli stati A e B. Ne segue che anche il membro di sinistra deve dipendere solo dalle coordinate di A e B e non dalla trasformazione. In una trasformazione reversibile tra gli stessi stati sappiamo già che vale  $\delta W_{\text{rev}} = TdS - dU$ , ma allora deve valere

$$\delta W + q = \delta W_{\text{rev}} \quad (\text{C.6})$$

per qualsiasi trasformazione. Ricordando che per un sistema idrostatico si ha  $\delta W_{\text{rev}} = PdV$ , concludiamo che

$$PdV = TdS - dU. \quad (\text{C.7})$$

Questa coincide con la (C.1), ma qui è stata derivata utilizzando il primo e il secondo principio in forma generale, senza alcuna ipotesi restrittiva sulla natura delle trasformazioni. Ad esempio, consideriamo un'espansione infinitesima di un gas ideale da un volume  $V$  a un volume  $V + dV$  e la facciamo in due modi: nel primo, muoviamo lentamente le pareti in modo che l'espansione sia reversibile, a contatto con un termostato a temperatura  $T$ ; nel secondo, facciamo in modo che il sistema espanda liberamente e in modo adiabatico fino a riempire tutto il volume a disposizione. La trasformazione reversibile è un'isoterma in cui la variazione di entropia è  $dS = (nR/V)dV$ , da cui, usando l'equazione di stato otteniamo  $TdS = (nRT/V)dV = PdV$ , e vale quindi la relazione  $dU = TdS - PdV = 0$ . Nel secondo caso, il calore è nullo e il lavoro anche, e dunque  $dU = 0$ ; dato che  $U = U(T)$ , la temperatura degli stati iniziali e finali è la stessa. Ne segue che gli stati iniziale e finale coincidono con quelli

della trasformazione reversibile e, dato che la quantità  $TdS - PdV$  dipende solo dalle coordinate di tali stati, possiamo ancora scrivere  $dU = TdS - PdV = 0$ .

Nella relazione (C.1) il membro di destra contiene due grandezze estensive,  $S$  e  $V$ , moltiplicate per due grandezze intensive  $T$  e  $P$ . La coppia intensiva-estensiva  $T$ - $S$  è associata a processi di natura termica, l'altra  $P$ - $V$  è associata a processi di natura meccanica. Notiamo anche che la (C.1) esprime la variazione di  $U$  al variare delle variabili  $S$  e  $V$ . Possiamo assumere  $U = U(S, V)$  e sviluppare la funzione al primo ordine in questo modo

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (\text{C.8})$$

Confrontando le due espressioni di  $dU$  concludiamo che

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (\text{C.9})$$

Abbiamo così trovato un modo semplice e del tutto generale per legare la temperatura e la pressione di un sistema in un suo qualsiasi stato di equilibrio alla sua energia interna in funzione dell'entropia e del volume. E questo è solo un assaggio di come si possono mettere in relazione le variabili e le funzioni di stato di un sistema termodinamico per ricavarne informazioni utili.

Le relazioni (C.9) sono particolarmente utili se si approccia la termodinamica di un sistema dal punto di vista della meccanica statistica. In tal caso, si può dapprima caratterizzare un sistema fisico a partire dai suoi costituenti elementari (atomi, molecole, o altro), usando la definizione di entropia in termini statistici (dal conteggio del numero di microstati per un dato macrostato) e la definizione di energia interna come energia media dei suoi costituenti microscopici, la cui dinamica è governata dalle leggi della meccanica (non necessariamente quella classica newtoniana). In questo modo sarà possibile determinare la relazione tra  $U$  e  $S$  per un dato numero di costituenti elementari in un dato volume  $V$ . Una volta individuata la funzione  $U = U(S, V)$  propria del sistema, si possono poi usare le (C.9) per determinare la temperatura e la pressione dei suoi stati di equilibrio e, quindi, anche l'equazione di stato che lega  $T$ ,  $P$ , e  $V$ . E da qui, si possono ricavare tutte le proprietà termodinamiche del sistema.

Questo formalismo è facilmente generalizzabile anche a sistemi diversi da quelli idrostatici. Basta individuare per ciascun sistema le coppie di coordinate intensive ed estensive (dette anche *coordinate coniugate*) che esprimono il lavoro elementare in una trasformazione infinitesima reversibile, da sostituire a  $PdV$ . Ad esempio, per una pellicola bidimensionale si considerano la tensione superficiale  $\gamma$  e l'area della pellicola  $A$ , in modo che il lavoro eseguito estendendo la pellicola di  $dA$  è dato dal prodotto  $\gamma dA$ . Per un materiale magnetico, si usano il campo magnetico  $B$  e la magnetizzazione  $M$  e il lavoro è  $BdM$ . Per

un filo si useranno la tensione del filo e la sua lunghezza, e così via. In tutti i casi, la relazione  $T = (\partial U / \partial S)$  rimane valida, mentre la relazione per  $P$  in (C.9) sarà sostituita da analoghe relazioni tra le grandezze intensive  $\gamma$ , o  $B$ , o altre, e le derivate di  $U$  rispetto alle rispettive variabili coniugate.

Infine, vale la pena sottolineare ancora una volta che lavorare con funzioni di stato come  $U$  e  $S$  implica avere a che fare con differenziali esatti. Una conseguenza importante è che le relazioni generali che valgono per trasformazioni infinitesime possono essere applicate a trasformazioni finite tramite opportune integrazioni lungo curve nello spazio che rappresenta gli stati di equilibrio del sistema.