TERMODINAMICA

1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA..... 114

2. EQUAZIONE DI STATO DEI GAS..... 117

3. TRANSIZIONI DI FASE..... 119

4. I GAS IDEALI O PERFETTI E I GAS REALI..... 120

5. IL 1^{O} PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA 121

6. IL CALORE..... 124

7. IL CALORIMETRO..... 126

8. IL PASSAGGIO DI CALORE..... 126

9. IL LAVORO IN TERMODINAMICA..... 130

10. APPLICAZIONE DEL 1^{O} PRINCIPIO AI GAS PERFETTI: L'ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA..... 132

11. CALCOLO DELL'ENERGIA INTERNA DI UN GAS PERFETTO..... 134

12. INTERPRETAZIONE MICROSCOPICA DEL 1^{O} PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA..... 135

13. CALORE SPECIFICO DEI GAS PERFETTI..... 136

14. TRASFORMAZIONI ADIABATICHE..... 137

15. EQUAZIONI DELLE TRASFORMAZIONI ADIABATICHE..... 137

16. IL 2^{O} PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA..... 139

17. IL CICLO DI CARNOT..... 141

18. IL 1^{O} TEOREMA DI CLAUSIUS..... 142

19. L'ENTROPIA..... 145

20. CALCOLO DELL'ENTROPIA DI UN GAS PERFETTO..... 146

21. MISCELA DI GAS PERFETTI: IL PARADOSSO DI GIBBS..... 147

22. L'ENTROPIA DEI SISTEMI ISOLATI..... 148

23. L'ENTROPIA, LA TEMPERATURA E LA FRECCIA DEL TEMPO..... 150

24. RIFORMULAZIONE DEL 2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA..... 151

25. L'ENTROPIA E L'ENERGIA..... 152

26. ENTROPIA EQUILIBRIO E STABILITA'..... 154

27. L'ENTROPIA E LE TRASFORMAZIONI ISOTERMICHE..... 156

28. L'ENTROPIA E LE TRASFORMAZIONI ISOCORE..... 157

29. L'ENTROPIA DURANTE IL CICLO DI CARNOT..... 157

30. ENTALPIA..... 160

31. ENERGIA LIBERA DI UN SISTEMA TERMODINAMICO..... 161

32. POTENZIALI TERMODINAMICI..... 162

33. PROBABILITÀ DELLO STATO MACROSCOPICO DI UN SISTEMA COME PRODOTTO DELLE PROBABILITA' DI TUTTI I MICROSTATI: LA DISTRIBUZIONE DI BOLTZMANN..... 162

34. ENTROPIA E PROBABILITÀ..... 166

35. LE ENTROPIE SI SOMMANO. 169
36. L'ENTROPIA A LIVELLO MICROSCOPICO: ORDINE E DISORDINE..... 169
37. TERZA LEGGE DELLA TERMODINAMICA, IL TEOREMA DI NERNST. 170

1. INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA

La termodinamica si occupa di tutti quei processi nei quali si hanno trasformazioni di calore in altre forme d'energia e viceversa. Calore e lavoro meccanico sono due forme d'energia. L'equivalenza tra calore ed energia meccanica deve ricercarsi nell'interpretazione cinetica che riconduce i fenomeni termici ai movimenti disordinati degli atomi o delle molecole che compongono i sistemi termodinamici. Questo e' rigorosamente vero per i gas perfetti che rappresentano i gas reali in certe particolari condizioni (alte temperature bassa densità). Per i sistemi termodinamici più complessi subentrano altre caratteristiche che implicano la conoscenza dei fenomeni elettrici e magnetici oltre che dei fenomeni quantistici. Questi aspetti non saranno considerati in questi appunti, se non marginalmente.

La descrizione termodinamica dei fenomeni termici è basata sullo studio dei principi fondamentali assunti come postulati sull'esperienza dedotta dalle misure delle grandezze macroscopiche di stato (pressione, temperatura e volume) e consiste nello studio delle trasformazioni subite da un Sistema considerato immerso in un più vasto sistema che si chiama Esterno [fig. 1]. Tale definizione e' dovuta ad Enrico Fermi.

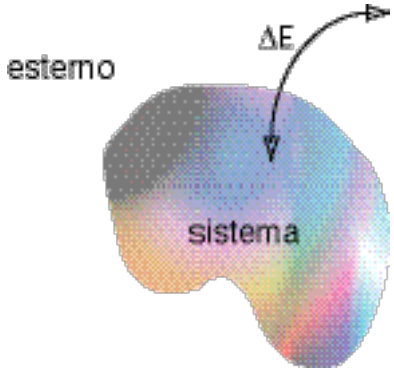

Fig. 1

Nella figura è mostrata schematicamente una trasformazione termodinamica dove ΔE è l'energia scambiata dal sistema con l'esterno durante la trasformazione. In particolare se $\Delta E > 0$ si dice che il sistema assorbe energia dall'esterno, in caso contrario il sistema cede energia all'esterno.

Si dice che un sistema termodinamico si trova in un certo stato quando siano misurate tutte le grandezze fisiche che lo definiscono completamente ed univocamente. Lo stato meccanico di un sistema di N punti materiali è determinato quando sono note (in altre parole misurate) le posizioni $\vec{x}_i$ e le velocità $\vec{v}_i$ di ciascun punto materiale. Ciò dipende dal fatto che l'equazione fondamentale della dinamica è un'equazione del second'ordine e che quindi per essere completamente integrata richiede la conoscenza di due condizioni iniziali, appunto la posizione e la velocità. In termodinamica, limitandoci per semplicità ai fluidi omogenei, un sistema è completamente determinato quando sono misurate le variabili di stato

P pressione, **V** volume, **T** temperatura assoluta.

Queste variabili non sono tra loro indipendenti bensì legate da un'equazione,

$$f(P,V,T) = 0 \qquad \mathbf{1)}$$

che dipende dal sistema termodinamico ed è detta equazione di stato di questa classe di sistemi termodinamici. L'equazione (1) rappresenta una superficie nello spazio tridimensionale delle variabili di stato come mostrato in fig. 2.

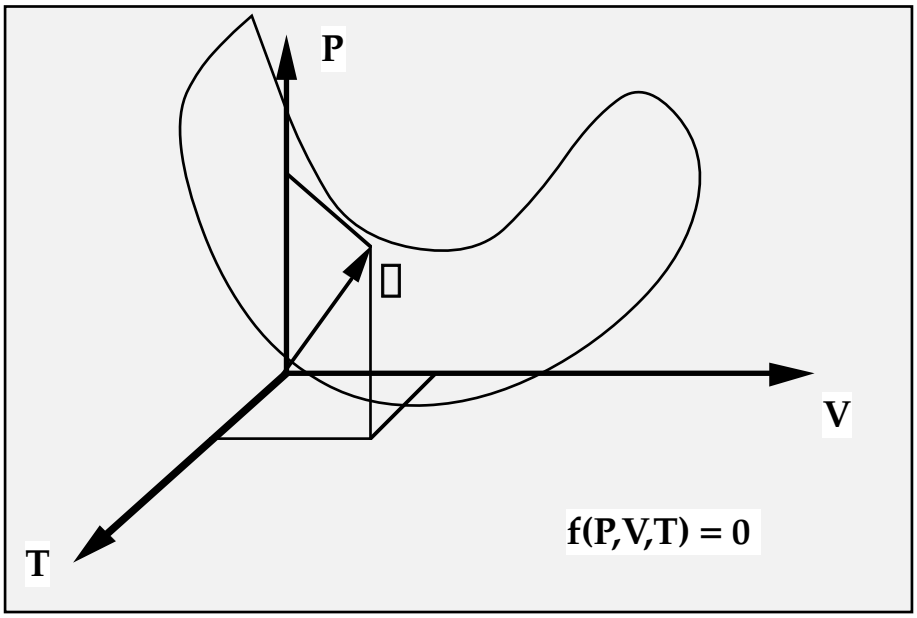

Fig. 2

Il vettore □ (T,V,P) in tale spazio rappresenta dunque uno stato termodinamico possibile per il sistema in esame solo se f(□)=0.

Un sistema si dice isolato se non scambia con l'esterno ne' energia (sotto qualsiasi forma) ne' materia. L'Universo e' per definizione un sistema isolato.

Si definiscono stati di equilibrio quegli stati che restano inalterati se non cambiano le condizioni esterne. Ad esempio in meccanica possiamo evidenziare due tipi d'equilibrio: l'equilibrio stabile e l'equilibrio instabile (vedasi figura dove sono rappresentate due biglie sottoposte alla forza peso poste su un profilo ondulato) (Fig. 3).

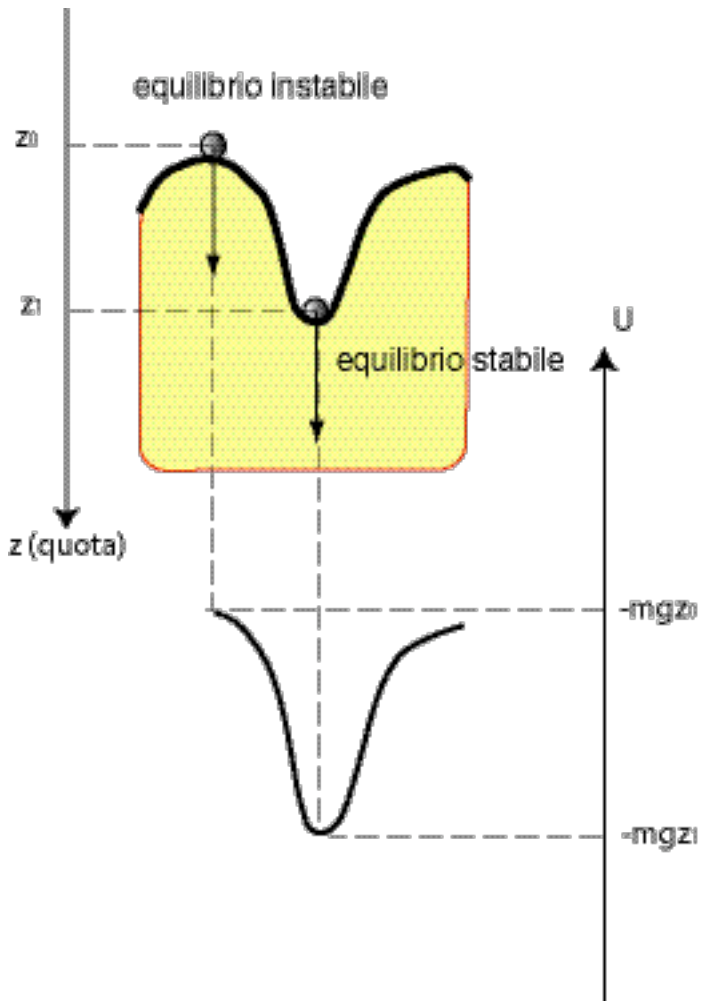

Fig. 3

Nel caso dell'equilibrio instabile basta una piccola variazione delle condizioni esterne per perdere l'equilibrio e "cadere" verso altri possibili stati di equilibrio. Nel caso di un equilibrio stabile invece una piccola variazione delle condizioni esterne conduce ancora ad una perdita d'equilibrio, ma soltanto temporanea, perché rapidamente il corpo "ricade" nello stato d'equilibrio di partenza. Poiché l'energia potenziale della forza peso e' proporzionale alla quota, si può concludere che nello stato d'equilibrio stabile l'energia potenziale e' minima. Si noti per inciso che la stabilità e l'instabilita' sono collegate in qualche modo alla concavità, vale a dire alla derivata seconda dell'energia potenziale. Vedremo poi l'importanza di questa osservazione. Si noti ancora che il tendere di un sistema termodinamico ad uno stato d'equilibrio presuppone l'esistenza di una "freccia del tempo" definita dall'evolversi delle trasformazioni termodinamiche dagli stati più instabili agli stati d'equilibrio. Questo concetto troverà la sua spiegazione più naturale nel secondo principio della termodinamica, quando introdurremo l'entropia.

Per trasformazione termodinamica Γ da uno stato iniziale Γ_1 ad uno stato finale Γ_2 s'intende una successione di stati che hanno come estremi Γ_1 e Γ_2, come mostrato nella fig. 4. In generale Γ_1 e Γ_2 sono stati di equilibrio.

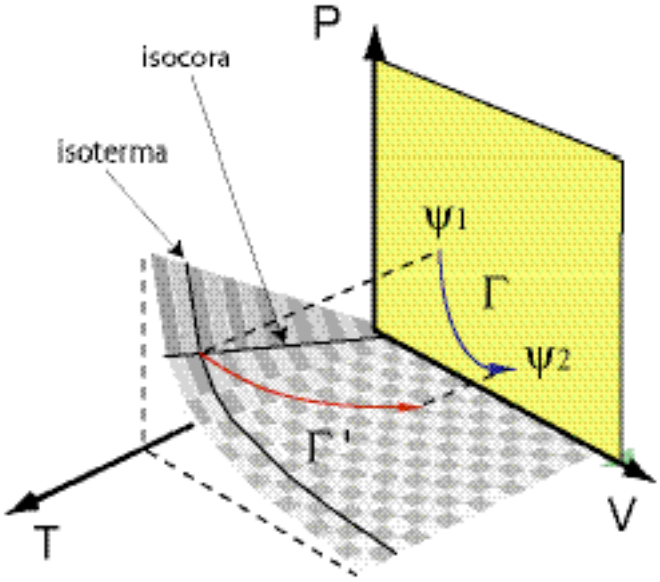

Fig. 4

Si noti che gli stati della trasformazione Γ' devono giacere sulla superficie definita dall'equazione di stato.

Definiamo trasformazione reversibile ogni trasformazione costituita da un insieme di stati che differiscono per quantità infinitesime da uno stato d'equilibrio. Si noti che per realizzare praticamente delle trasformazioni reversibili bisogna modificare molto lentamente le condizioni esterne. Per ogni trasformazione reversibile Γ esiste la trasformazione inversa -Γ. In natura le trasformazioni sono quasi tutte irreversibili e possono approssimare una trasformazione reversibile solo in particolari condizioni. Le trasformazioni irreversibili sono saldamente connesse con l'esistenza di una "freccia del tempo", come vedremo più avanti.

2. EQUAZIONE DI STATO DEI GAS.

Consideriamo i gas perfetti. Per essi l'equazione di stato e' la seguente:

$$PV = nRT \quad (2)$$

Che riassume le tre leggi empiriche della chimica:

1. Legge di Boyle $V \propto 1/P$ (n e T costanti)
2. Legge di Charles e Gay-Lussac $V \propto T$ (n e P costanti)

3. Legge d'Avogadro $V \mu n$ (T e P costanti)

Equazione di van der Waals e' una buona approssimazione per i gas reali:

$$(V - b)\left[P + \frac{a}{V^2}\right] = RT \quad (3)$$

dove a e b sono due costanti caratteristiche che dipendono dal gas in esame.

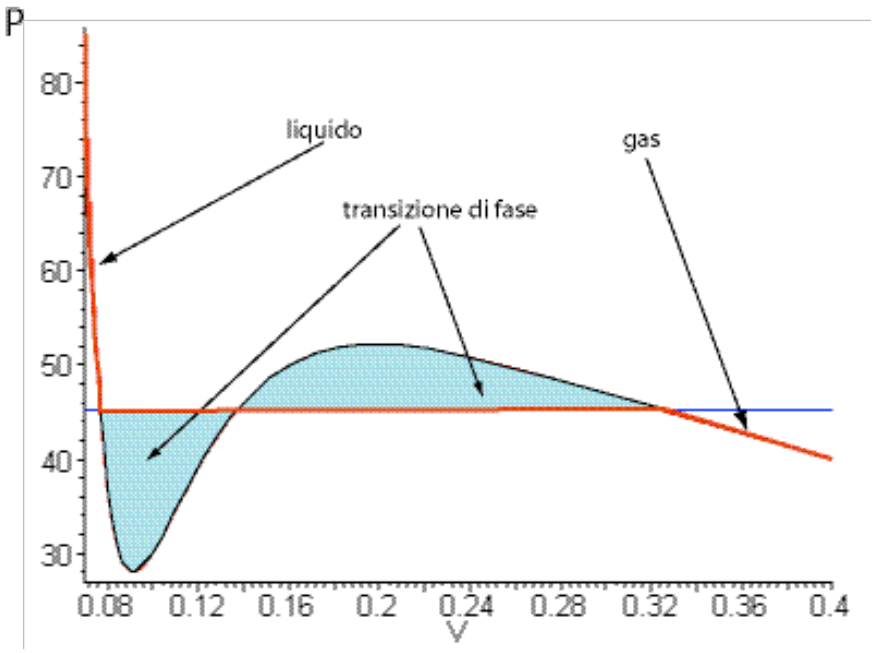

Fig. 5

L'equazione di Van der Waals tiene conto anche della transizione di fase da gas a liquido che subiscono i gas reali quando si trovano ad una temperatura inferiore ad un valore tipico del gas che si chiama **temperatura critica**. Si veda la Fig. 5 in cui e' mostrata una trasformazione a temperatura costante. Nella regione azzurra si ha una miscela di liquido e gas, in tale regione la pressione in realtà resta costante ed il valore che assume e' la pressione di vapore del liquido in equilibrio col suo vapore a quella temperatura. Tale pressione corrisponde al valore che rende uguali le due aree tratteggiate in figura. Alcuni valori delle costanti di van der Waals sono mostrati nella Tabella.

gas	a	b
He	0.0346	0.0237
H_2	0.2465	0.0266
N_2	1.3661	0.0386
propano	9.3919	0.0904

3. TRANSIZIONI DI FASE

In Fig. 6 e' mostrato il grafico delle transizioni di fase.

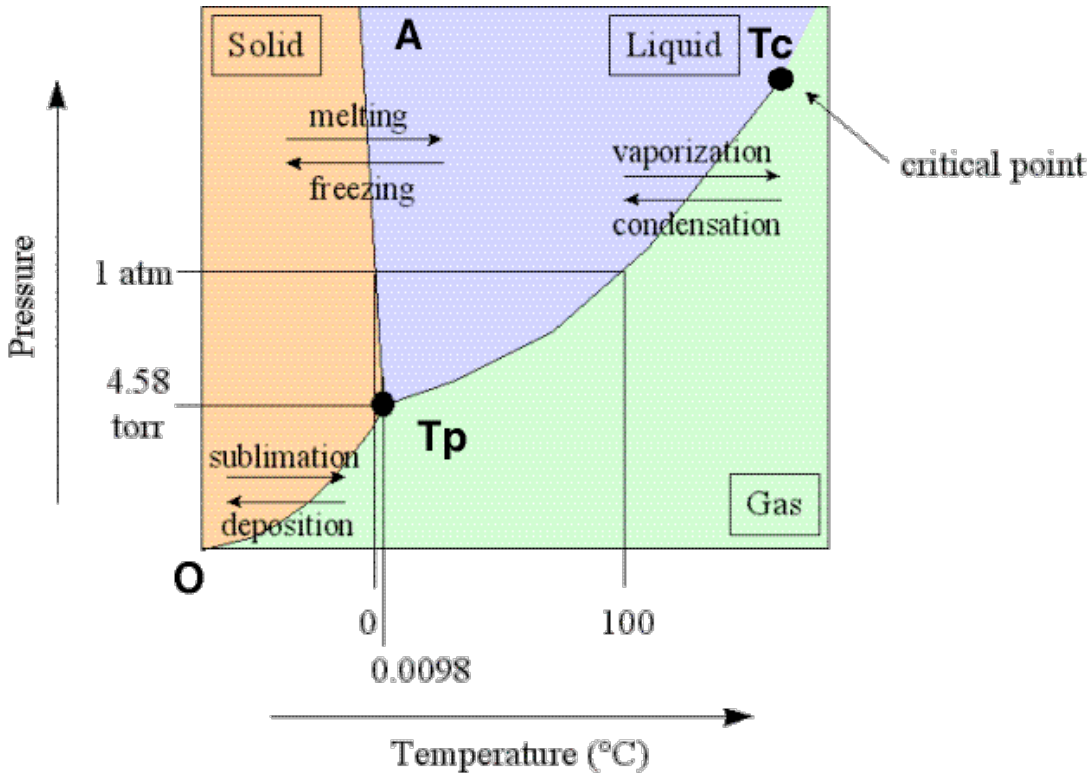

Fig. 6

Studiamo il comportamento di una sostanza nel piano pressione-temperatura. In figura sono segnate tre zone che corrispondono alle tre fasi possibili per l'acqua: la fase **solida (ghiaccio)**, la fase **liquida** e la fase **gassosa (vapore)**. Le tre curve rappresentate in figura si riferiscono ai valori (pressione-temperatura) ai quali si verificano le transizioni da una fase all'altra. La linea O-TP rappresenta gli stati in cui si manifesta la transizione solido-gas (sublimazione). La linea TP-A rappresenta gli stati in cui avviene la liquefazione di un solido. La linea TP-T_C rappresenta gli stati in cui si ha l'ebollizione (da liquido a gas). TP rappresenta il così detto **punto triplo**, cioè lo stato in cui le tre fasi possono esistere in equilibrio a quella temperatura ed a quella pressione. T_C rappresenta la **temperatura critica** al di sopra della quale il gas non può più liquefare.
Nella Fig. 7 seguente e' mostrato il diagramma delle fasi dell' ^{4}He.

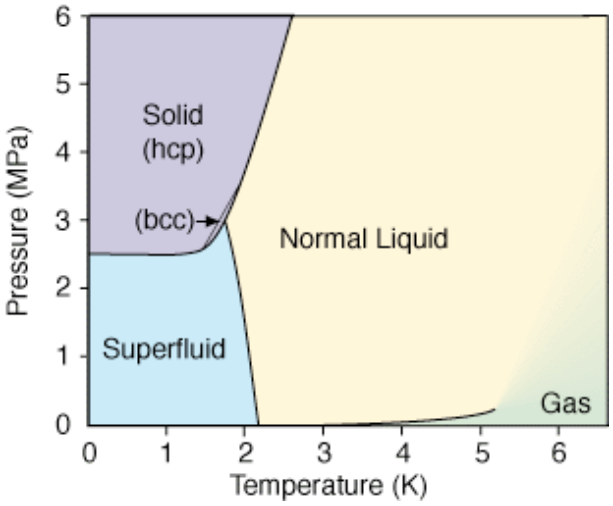

Fig. 7

4. I GAS IDEALI O PERFETTI E I GAS REALI

L'equazione di stato per m moli di gas ideale è

$$PV = \square RT$$

dove per una mole di gas si intende una quantità di gas contenente un numero di molecole pari al numero di Avogadro $N = 6.022 \cdot 10^{\square 23}$, mentre una grammo-molecola è una quantità di gas pari al suo peso molecolare espressso in grammi. La costante R è detta **costante universale dei gas** e vale

$$\mathrm{R} = 8.31 \cdot 10^3 \text{ Joule}/°\mathrm{K} \cdot \text{kmole} = 86.02 \text{ atm} \cdot \text{litri}/°\mathrm{K} \cdot \text{kmole}$$

La temperatura assoluta T è stata definita nell'equazione di Joule-Clausius dove lo zero assoluto corrisponde a quello stato particolare in cui tutte le molecole del sistema sono ferme tra loro e ciò corrisponde alla temperatura di -273.1°C.

Un gas ideale approssima un gas reale se si trova ad una temperatura sufficientemente elevata. Per i gas reali valgono i diagrammi di Andrews mostrati in fig. 8.

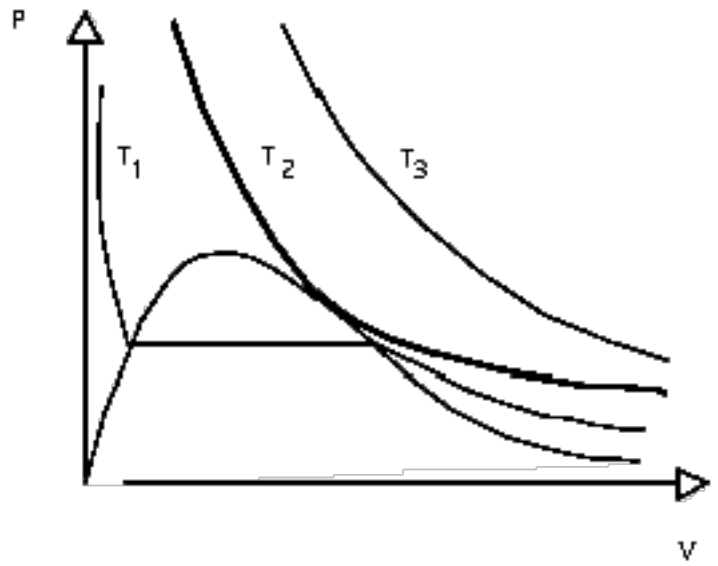

Fig. 8

La temperatura T_2 della figura è detta temperatura **critica**, purché è la temperatura al di sotto della quale si manifestano le transizioni di fase dallo stato gassoso a quello liquido.

Calcoliamo il lavoro compiuto da una mole di gas ideale durante una trasformazione isotermica a temperatura $T=T_0$ costante.

$$L_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P \cdot dV = RT_0 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = RT_0 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \textbf{(4)}$$

Si noti ancora che il lavoro è positivo nel caso di un'espansione isotermica ($V_B > V_A$) mentre è negativo nel caso di una compressione isotermica ($V_B < V_A$).

5. IL 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica è essenzialmente il principio di conservazione dell'energia per i processi termodinamici: la variazione di energia ΔU contenuta in un sistema durante una qualsiasi trasformazione è uguale alla quantità di energia ΔE che il sistema scambia con l'esterno.

Se $\Delta E>0$ allora è il sistema che assorbe energia dall'esterno, se $\Delta E<0$ invece è il sistema che cede energia all'esterno. In questo schema la legge di conservazione dell'energia totale del sistema termodinamico durante una qualsiasi trasformazione si scrive

$$\Delta U = \Delta E \quad \textbf{(5)}$$

Si deve naturalmente definire cosa si intende per **energia interna** U e per **energia scambiata con l'esterno** E. La definizione più naturale d'energia interna U e' la somma di tutte le energie microscopiche contenute nel sistema termodinamico. Nel caso dei gas perfetti l'unica energia contenuta all'interno

del sistema termodinamico e' l'energia cinetica "traslazionale" delle molecole, come conseguenza del teorema del viriale. Nel caso dei corpi reali non dobbiamo trascurare ne' i moti rotazionali, ne' le forze elettriche e magnetiche che agiscono a distanza tra le molecole. In tal caso anche le energie potenziali connesse con tali forze contribuiscono all'energia interna.

Nel caso dei sistemi meccanici conservativi si ha

$$\Delta E_{potenziale} = \Delta L \quad \textbf{(6)}$$

cioè il lavoro compie il ruolo dell'energia scambiata con l'esterno, mentre l'energia potenziale rappresenta l'energia interna. Si noti inoltre che il lavoro è in tal caso una funzione di stato, dipende quindi soltanto dagli stati iniziale e finale e non dalla particolare traiettoria del corpo.

In termodinamica si desume dal **primo esperimento di Joule** (il mulinello di Joule) che il lavoro compiuto da un sistema (o dall'esterno sul sistema) **non e' una funzione di stato** dipende cioè oltre che dagli stati iniziale e finale anche dalla particolare trasformazione compiuta dal sistema. Ne consegue dunque che nell'equazione (5) l'energia scambiata con l'esterno non può essere costituita soltanto dal lavoro (come in dinamica), perché in tal caso il lavoro dovrebbe essere una funzione di stato. Ci deve dunque essere anche un'altra forma d'energia, anch'essa non funzione di stato, scambiata tra il sistema e l'esterno. Questa nuova energia e' il calore.

Supponiamo in una prima fase di quest'esperimento di avere un liquido contenuto in un recipiente posto a contatto termico con una sorgente termica ad una data temperatura T. Per sorgente termica generalmente s'intende un corpo con grandissima capacità termica avente una determinata temperatura costante ed uniformemente distribuita su tutto il corpo. Tale corpo dunque può scambiare soltanto calore col sistema termodinamico.

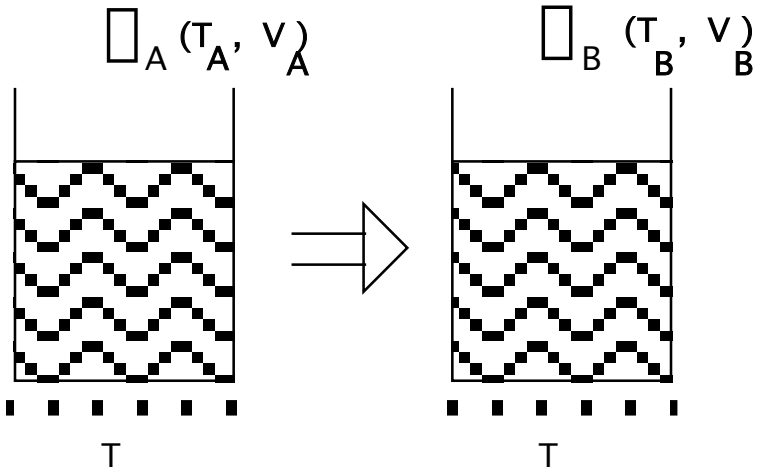

Fig. 9

Il sistema si scalda passando dallo stato $y_A(P_A,V,T_A)$ allo stato $y_B(P_B,V,T_B)$ dove $T_B > T_A$, come mostrato in fig. 9. Durante quest'esperimento il sistema non ha cambiato volume e dunque non è stato compiuto lavoro, ma il sistema ha subito una trasformazione assorbendo energia sotto una nuova forma, detta calore Q, dalla sorgente termica esterna, dunque l'eq. (5) per questa trasformazione diventa

$$\begin{cases} \Delta U = Q \\ L = 0 \end{cases} \quad \textbf{(7)}$$

In una seconda fase dell'esperimento, consideriamo lo stesso sistema in condizioni d'isolamento termico così da impedire qualsiasi scambio di calore con l'esterno, e sottoposto ad una trasformazione indotta dalla rotazione di un'elica (mulinello) attivata da un motore esterno, come mostrato in fig.10.

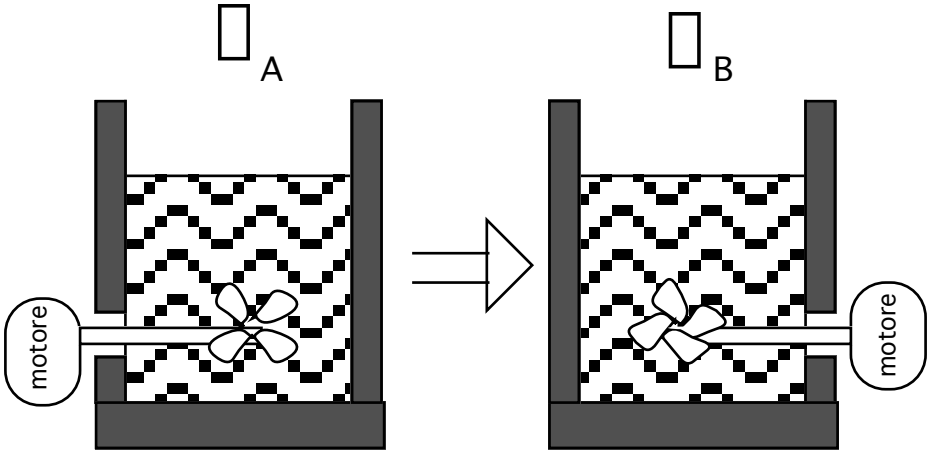

Fig. 10

Durante questa seconda trasformazione il sistema passa dallo stesso stato iniziale $\Omega_A(P_A,V,T_A)$ allo stesso stato finale $\Omega_B(P_B,V,T_B)$ della prima fase, assorbendo energia sotto forma di lavoro *L'* fornito dal motore per far girare l'elica. L'equazione (5) per questa trasformazione diventa

$$\begin{cases} \Delta U = \Delta L \\ Q = 0 \end{cases} \quad \textbf{(8)}$$

dove si è introdotto il lavoro compiuto dal sistema L=-L' per opporsi al moto delle palette.

La prima conclusione è che il lavoro compiuto durante due trasformazioni termodinamiche diverse pur avendo gli stessi stati iniziale e finale, è diverso.

La seconda conclusione è che si può postulare su quest'esperienza il seguente principio di conservazione dell'energia

$$\Delta U + L = Q \quad \textbf{(9)}$$

per una trasformazione finita, che verifica sia l'eq.(7) che l'eq.(8), oppure

$$dU + \delta L = \delta Q \quad \textbf{(10)}$$

per una trasformazione infinitesima. L'eq. (9) o (10) rappresenta il **primo principio della termodinamica** e dice che durante una qualsiasi trasformazione termodinamica la variazione dell'energia interna ΔU di un

sistema più il lavoro compiuto dal sistema uguaglia la quantità di calore assorbita o ceduta dal sistema.

Si noti che mentre l'energia interna U e' una funzione di stato e dunque *dU* rappresenta un differenziale esatto, il lavoro ed il calore non sono funzioni di stato e dunque, non essendo differenziali esatti, s'indicano con δL e δQ.

6. IL CALORE.

Il calore e' dunque una forma d'energia che può passare da un corpo verso l'esterno (trasformazioni esotermiche), in tal caso esso assume convenzionalmente un valore negativo nel senso che si considera un'energia persa dal sistema, oppure può passare dall'esterno nel corpo (trasformazioni endotermiche), in tal caso esso assume valori positivi nel senso che si considera un'energia acquistata dal sistema.

A proposito del calore esiste la così detta ***legge zero della termodinamica*** che afferma:

"tra due corpi alla stessa temperatura non si verifica nessun passaggio di calore".

E' questa una legge empirica nel senso che non si e' mai sperimentata una trasformazione con questa caratteristica. In generale avviene un passaggio di calore dal corpo più caldo al corpo più freddo.

Il calore rappresenta l'azione del trasferimento di energia tra i vari corpi. La sua vera natura sarà più chiara quando discuteremo il primo principio dal punto di vista microscopico.

Il mulinello di Joule e' un esperimento mediante cui si può dimostrare l'equivalenza del calore col lavoro meccanico. In un contenitore riempito di liquido e' posto un mulinello fatto con delle pale che possono girare per effetto del lavoro meccanico L=ph (p peso del corpo lasciato cadere e h altezza da cui e' lasciato cadere) compiuto all'esterno del sistema da un peso lasciato cadere. Per effetto dell'attrito le pale meccaniche scaldano il liquido che aumenta la sua temperatura di una quantità ΔT. Un liquido che aumenta la sua temperatura di una quantità ΔT e' come se avesse assorbito una quantità di calore $Q = \Delta U = 3/2\ k\ N\ \Delta T$, durante una trasformazione ad ugual volume (lavoro nullo). Dunque si può concludere che il lavoro L deve produrre lo stesso effetto della quantità di calore Q. E' questo ciò che si chiama **equivalente calorico del lavoro**. Joule trovò il seguente risultato:

$$\textbf{1 Caloria = 4.186 Joule} \quad (11)$$

La **caloria** è la quantità di calore che si deve fornire alla massa di un grammo di acqua distillata, alla pressione atmosferica, per innalzare la sua temperatura di 1°. Ricordiamo che 1 Joule e' l'energia (lavoro) prodotta dalla forza di 1 Newton per spostare il suo punto di applicazione di 1 metro.

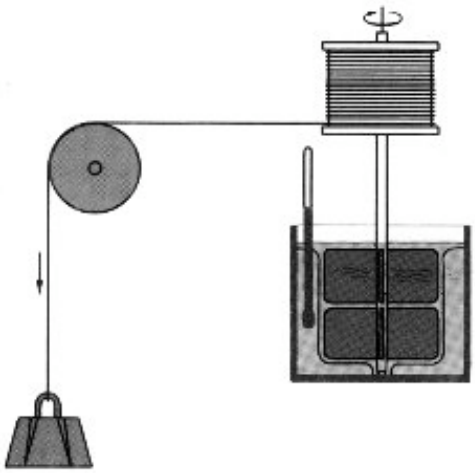

Fig. 11

Il calore e' misurabile ad esempio anche attraverso la **capacità termica** di un corpo. La capacità termica di un corpo e' la misura di quanta energia ΔQ un corpo può assorbire sotto forma di calore subendo una data variazione di temperatura ΔT.

$$C = \Delta Q / \Delta T \quad (12)$$

Dunque un corpo ha una capacità termica maggiore di quella di un altro corpo se, a parità di salto di temperatura, assorbe una maggiore quantità di calore. Come esempio consideriamo un termometro a liquido: per avere la maggiore sensibilità possibile cioè il massimo ΔT a parità di calore assorbito dobbiamo scegliere un liquido con la minore capacità termica possibile.
L'acqua ad esempio ha una grande capacità termica e dunque può assorbire anche tanto calore senza cambiare molto la sua temperatura. Il rame, l'oro, il ferro, il mercurio ecc. invece hanno una piccola capacità termica e dunque

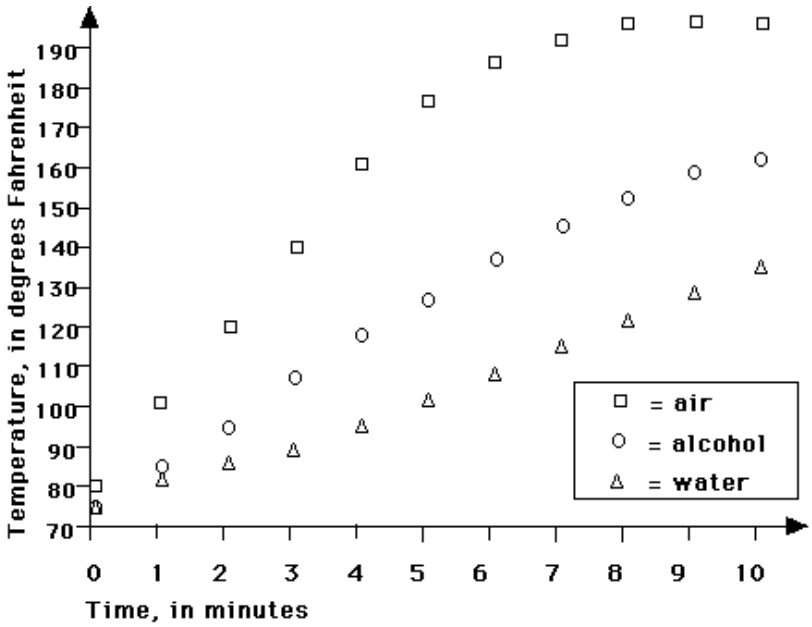

Fig. 12

basta anche poco calore per cambiare di molto la loro temperatura.
Nella figura seguente sono misurate le temperature di aria, acqua ed alcool in funzione del tempo di riscaldamento da parte di una stessa sorgente di calore.

Si può vedere che l'acqua ha una capacità termica maggiore dell'alcool e che l'alcool ha una capacità termica maggiore dell'aria.

7. IL CALORIMETRO.

Il calorimetro e' un apparato che isola un sistema termodinamico dall'esterno impedendo dunque scambi di calore con l'esterno. Esso e' composto di un contenitore chiuso ed isolato termicamente dall'esterno riempito di un liquido particolare (acqua). Il sistema in esame e' collocato all'interno del corpo calorimetrico a diretto contatto col liquido calorimetrico. Un termometro misura la temperatura del liquido calorimetrico. Dunque tale strumento consente di misurare gli scambi di calore tra il sistema in esame ed il liquido.
In figura e' mostrato un calorimetro a coppa.

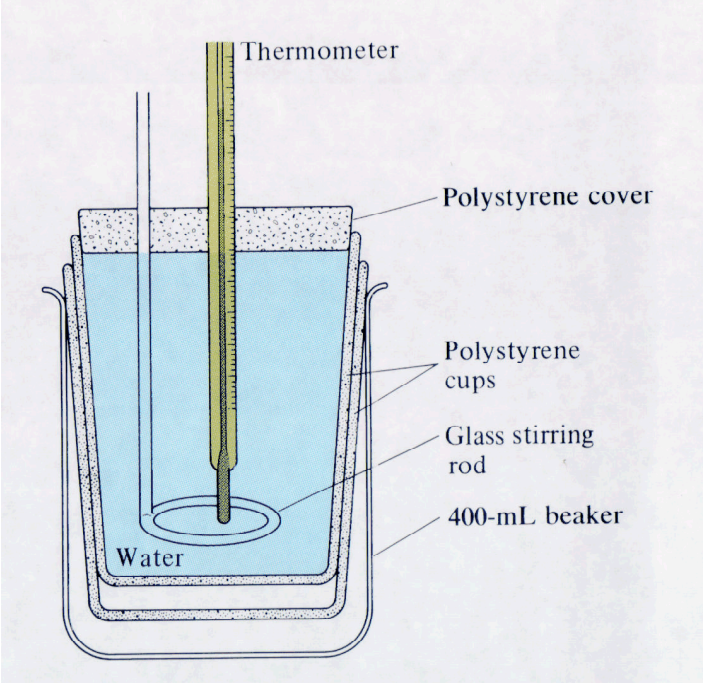

Fig. 13

8. IL PASSAGGIO DI CALORE.

Il calore dunque rappresenta un modo di trasferimento di energia da un corpo ad un altro oppure il modo con cui dell'energia si trasferisce da una parte ad un'altra dello stesso corpo. Si conoscono sostanzialmente tre modi diversi in cui ciò avviene: la conduzione, la convezione e l'irraggiamento.
La conduzione e' il trasferimento d'energia per mezzo dell'agitazione termica delle molecole (in genere urti tra molecole più veloci con molecole meno

veloci) senza che avvenga nessun trasferimento di materia. In generale una conduzione pura e' presente nei solidi, mentre nei liquidi e nei gas reali il passaggio di calore e' sempre accompagnato anche da un trasferimento di materia (Convezione). Dalla dinamica sappiamo che mediamente in un urto la molecola più veloce perde velocità mentre quella più lenta aumenta la sua velocità. Infatti l'unica configurazione in cui una molecola lenta può rallentare ulteriormente cedendo energia cinetica ad una molecola più veloce, si verifica nell'urto "dal dietro" come mostrato in figura 14. Tali urti ovviamente sono molto rari.

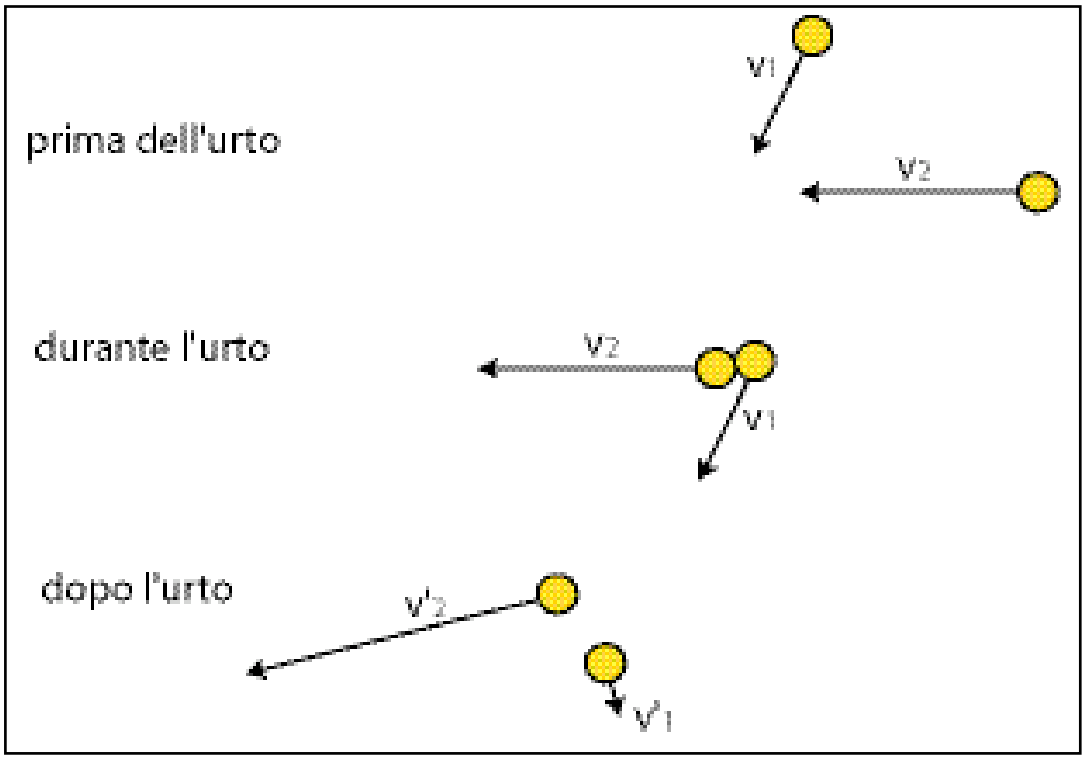

Fig. 14

Ciò spiega perché il calore, per conduzione spontanea, tende a trasferirsi dalle zone del corpo più calde (dove dunque l'energia cinetica media e' più elevata) alle zone più fredde (dove l'energia cinetica media e' più bassa).
Consideriamo una parete che ha sulle due facce temperature diverse. Si ha allora un passaggio di calore dalla parete più calda a quella più fredda.

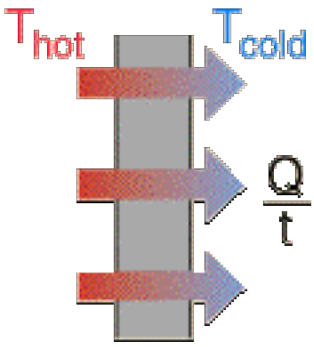

Fig. 15

La legge del trasferimento di calore Q da' una misura della velocità con cui il calore passa attraverso un certo spessore di materia:

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{kA(T_{hot} - T_{cold})}{d} \quad \textbf{(13)}$$

dove Δt e' l'intervallo di tempo durante il quale si trasferisce il calore Q, ΔT e' la differenza tra le temperature, A e' l'area della superficie attraverso cui avviene lo scambio di calore, k e' la **conducibilità termica**, d e' lo spessore della parete. Risulta allora chiaro il concetto di **isolante termico**. Un buon isolante termico dovrà dunque avere una bassa conducibilità.
La conducibilità termica di un materiale misura l'attitudine di un materiale nel trasferire calore. L'inverso della conducibilità e' dunque una sorta d'inerzia al trasferimento di calore. Un materiale con gran conducibilità (ad esempio i metalli) trasferirà più rapidamente il calore da un punto all'altro rispetto ai materiali con bassa conducibilità (gas in genere ed aria in modo particolare). I metalli sono buoni conduttori perché in essi gli elettroni sono sostanzialmente liberi di muoversi e sono proprio loro che facilitano il trasporto di energia. Osserviamo ancora che se l'aria avesse avuto una gran conducibilità termica la vita non si sarebbe potuta sviluppare sulla terra.

Materiale	Conducibilità termica (cal/sec)/(cm^2 C/cm)
Argento	1.01
Rame	0.99
Alluminio	0.5
Ferro	0.163
Piombo	0.083
Acqua a 20 C	0.0014
Lana di feltro	0.0001
Legno	0.0001
Aria a 0 C	0.000057

La **convezione** e' un trasferimento di energia sotto forma di calore mediante spostamento di materia. Questo modo di passaggio del calore e' tipico dei fluidi (gas e liquidi). Ad esempio sopra un corpo caldo l'aria aumentando la sua temperatura tende ad aumentare il suo volume e dunque a diminuire di densità divenendo più leggera dell'aria circostante e dunque tende a salire per la legge d'Archimede.

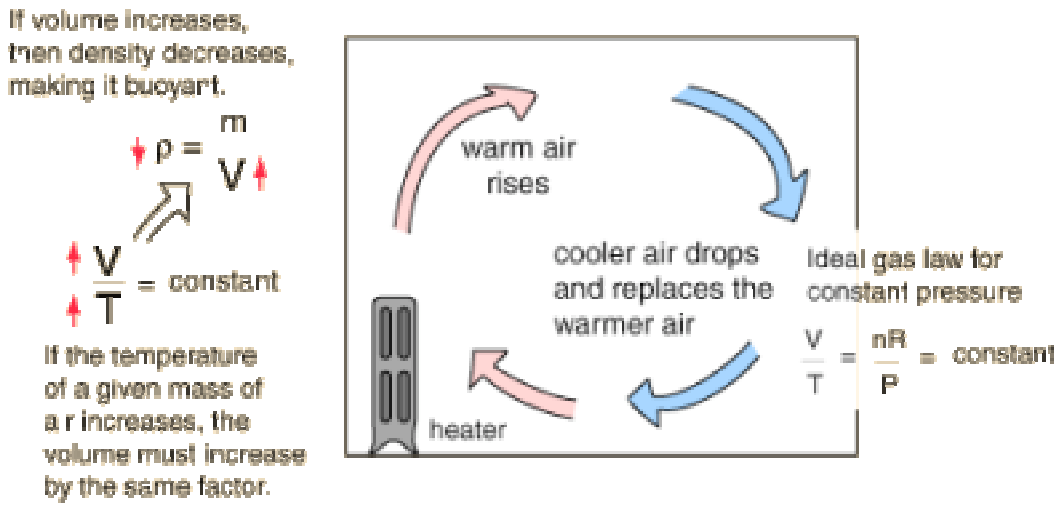

Fig. 16

Lo studio della convezione e' assai complicato implicando anche nozioni di fluido-dinamica per i moti turbolenti. Inoltre la convezione dipende fortemente anche da piccole disuniformita' del materiale.

L'irraggiamento.

Parrebbe a questo punto che il vuoto debba essere un isolante perfetto, poiché non essendoci materia non si può avere ne' conduzione ne' convezione. In realtà esiste un terzo modo di trasferimento d'energia sotto forma di calore che si chiama irraggiamento. E' questo il modo di trasferimento di energia dal sole alla Terra.

Ogni corpo dipendentemente dalla sua temperatura assorbe ed irraggia onde elettromagnetiche, che si propagano anche nel vuoto, secondo la legge di Stefan-Boltzmann:

$$\frac{dE}{dt} = \varepsilon\sigma A\left(T^4_{\text{corpo caldo}} - T^4_{\text{ambiente esterno}}\right) \quad \textbf{(14)}$$

dove dE/dt e' l'energia dissipata per unità di tempo, ε e' l'emissivita' del corpo, σ e' la costante di Stefan ed A e' l'area della superficie irraggiante. Come si vede la potenza dissipata dipende dalla quarta potenza della temperatura. In tale processo e' soprattutto la luce nell'infrarosso che gioca e viene emessa o assorbita diminuendo o aumentando il moto vibrazionale delle molecole.

Nella figura sono mostrati i principali meccanismi di interazione tra le onde elettromagnetiche e la materia.

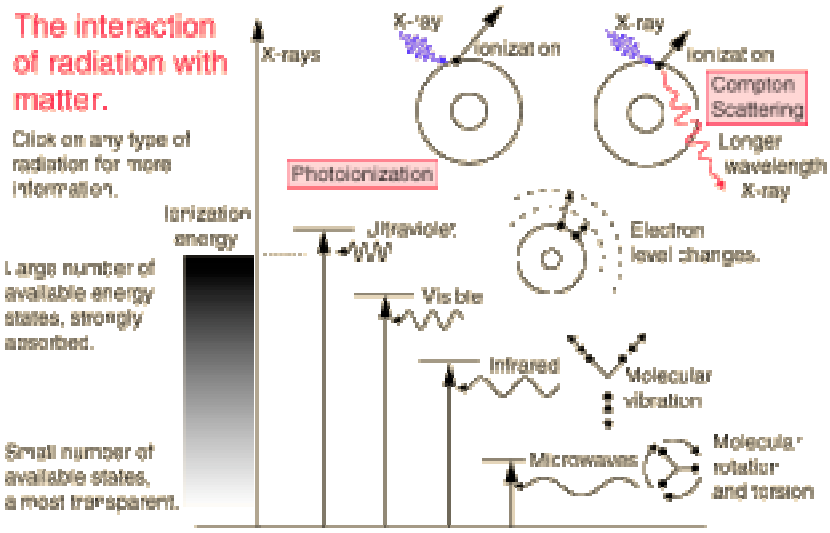

Fig. 17

Lo studio di tale fenomeno trascende l'argomento di questi appunti e dunque non sarà ulteriormente sviluppato.

9. IL LAVORO IN TERMODINAMICA.

Consideriamo un sistema gassoso contenuto in un cilindro di sezione S delimitato da un pistone mobile, come mostrato in fig. 18.

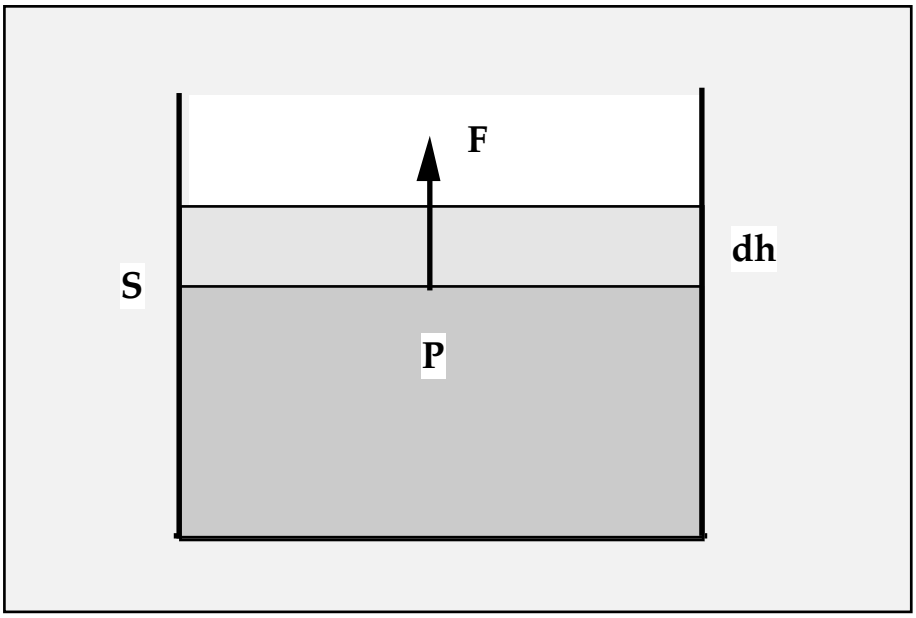

Fig. 18

Se P è la pressione esercitata dal gas sul pistone allora la forza esercitata dal gas sull'area S è

$$F = P\,S$$

Se il gas sposta verso l'alto il pistone (espansione) di un tratto infinitesimo dh, esso compie un lavoro positivo

$$dL = F\,dh = PS\,dh$$

ed essendo dV=S dh la variazione del volume del sistema si ottiene

$$dL = P\,dV \quad \textbf{(15)}$$

Si noti che se invece è l'esterno a compiere lavoro sul sistema, cioè spostamento del pistone verso il basso (compressione), allora dV<0 e dunque il lavoro dL Ë negativo. Il 1° principio si può allora scrivere:

$$dU + PdV = \delta Q.$$

L'equazione (15) per una trasformazione finita diventa

$$L_{\square} = \int_{\square} P\,dV \quad \textbf{(16)}$$

Come è mostrato nella fig.19 si noti che il lavoro compiuto durante la trasformazione □ è dato dall'**area** della figura tratteggiata e che in generale **dipende dalla trasformazione**.

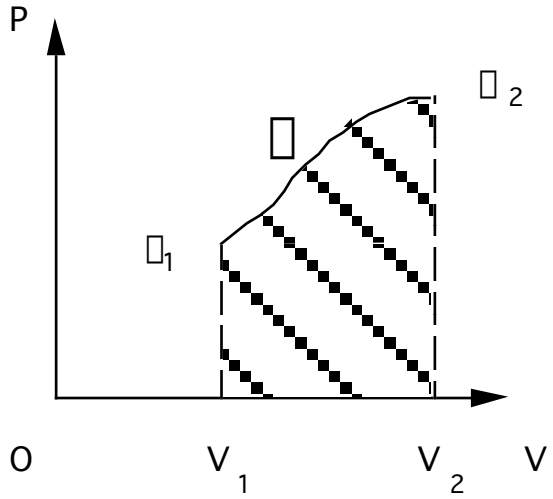

Fig. 19

Infatti il lavoro in termodinamica non è in generale una funzione di stato, contrariamente a quanto avviene in meccanica per le forze conservative. Questa fondamentale differenza ha portato a riformulare il principio di conservazione dell'energia totale per i sistemi termodinamici in altre parole il 1^0 principio della termodinamica.

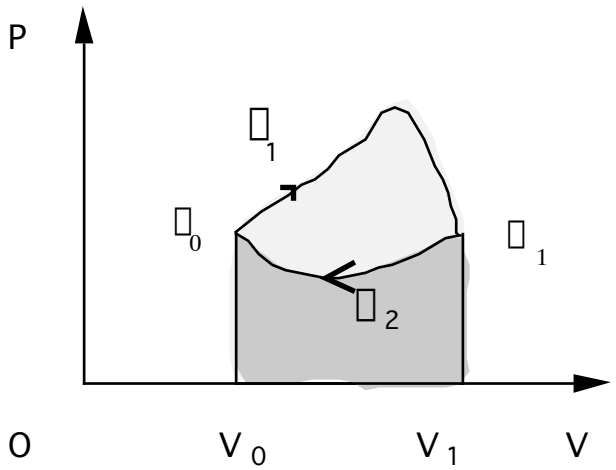

Fig. 20

Calcoliamo ora il lavoro compiuto durante una trasformazione ciclica Γ, una trasformazione cioè nella quale lo stato iniziale Γ_0 coincide con lo stato finale, come mostrato nella fig.20. Sia la trasformazione ciclica composta di due trasfomazioni Γ_1 e Γ_2 che congiungono gli stati Γ_0 e Γ_1:

$$\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$$

Il lavoro compiuto dal sistema durante la trasformazione ciclica è dunque

$$L_\Gamma = \int_{\Gamma_1} P\,dV + \int_{-\Gamma_2} P\,dV = \int_{\Gamma_1} PdV - \int_{\Gamma_2} PdV \qquad \textbf{(17)}$$

che rappresenta l'area semplicemente tratteggiata del disegno. Si noti ancora che il lavoro compiuto durante un ciclo percorso in senso orario è positivo mentre quello compiuto durante un ciclo percorso in senso antiorario è negativo.

10. APPLICAZIONE DEL 1^{O} PRINCIPIO AI GAS PERFETTI: L'ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA.

Studiamo ora in dettaglio l'energia interna di un gas perfetto e la sua dipendenza dalle variabili di stato, mediante il secondo esperimento di Joule.

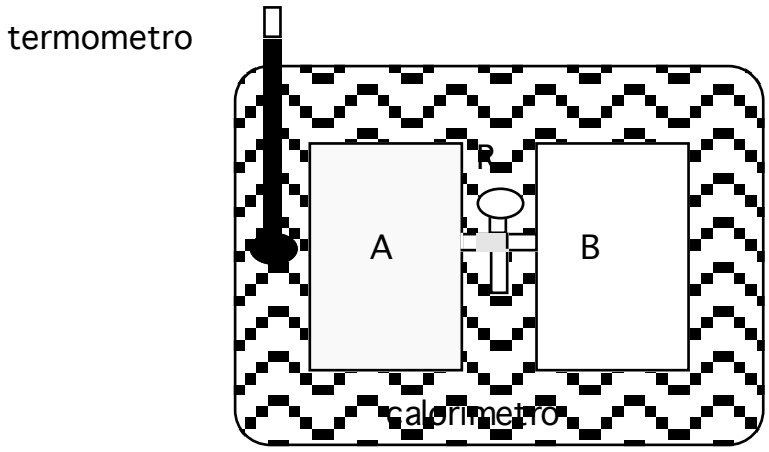

Fig. 21

Consideriamo il sistema composto di due recipienti rigidi (Fig. 21) A e B collegati da un rubinetto R ed inizialmente sia riempita solo la parte A con del gas ed il rubinetto sia chiuso. Tutto il sistema sia posto in un calorimetro, in altre parole in un recipiente riempito di un liquido isolato termicamente con l'esterno e munito di un termometro per misurare la temperatura del liquido stesso. Supponiamo trascurabile il lavoro compiuto sul sistema per aprire il rubinetto. La trasformazione in esame avviene aprendo lentamente il rubinetto R, consentendo così al gas di defluire nella parte B del recipiente sinché sia raggiunto un nuovo stato d'equilibrio con il gas uniformemente distribuito sia in A che in B (uniformemente significa che la pressione è la stessa in tutti i punti del recipiente). Questa trasformazione e' chiaramente irreversibile. Il risultato dell'esperimento è che la temperatura del liquido calorimetrico non cambia durante la trasformazione. Ciò significa che durante la trasformazione non c'è stato scambio di calore tra il sistema (composto dal recipiente rigido più il gas contenuto all'interno) ed il calorimetro, cioè

$$Q = 0$$

Il primo principio applicato a questa trasformazione adiabatica e irreversibile diventa

$$\Delta U + L = 0 \quad \textbf{(18)}$$

Poiché il recipiente è rigido, il sistema non cambia volume ed inoltre abbiamo fatto in modo che sia trascurabile il lavoro compiuto dall'esterno per aprire il rubinetto, dunque è nullo il lavoro totale compiuto durante la trasformazione. Se ne conclude che

$$\Delta U = 0$$

cioè l'energia interna del sistema, composto dal recipiente rigido più il gas in esso contenuto, non è cambiata durante la trasformazione. Poichè l'energia interna è additiva si ha

$$U = U_{recipiente} + U_{gas}$$

e dunque

$$\Delta U = \Delta\left(U_{recipiente} + U_{gas}\right) = \Delta U_{recipiente} + \Delta U_{gas}$$

Ma il recipiente rigido non ha subito nessuna trasformazione e dunque non ha cambiato la sua energia interna, ne consegue

$$\Delta U_{gas} = 0$$

Il gas in pratica pur avendo cambiato volume e pressione, non ha cambiato temperatura né energia interna. Se ne deduce immediatamente che **l'energia interna del gas è funzione della sola temperatura assoluta**.

$$U = U(T) \quad \textbf{(19)}$$

Ritroviamo qui la proprietà dell'equazione di Joule-Clausius verificata sperimentalmente come conseguenza del principio di conservazione dell'energia. Notiamo ancora che essendo dipendente dalla sola temperatura ne consegue che l'energia interna è chiaramente una funzione di stato.

11. CALCOLO DELL'ENERGIA INTERNA DI UN GAS PERFETTO.

Scriviamo il primo principio per una trasformazione a volume costante dV=0. In tal caso dL=0

$$dU = dQ$$

Per una mole di gas si definisce **calore specifico molare** (cioè per una sola mole di gas) a volume costante il rapporto

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{V=\text{costante}} \quad \textbf{(20)}$$

tra la quantità di calore scambiata e la variazione di temperatura assoluta misurata durante la trasformazione isocora. Per i gas perfetti C_V è costante e dunque

$$dU = dQ = C_V\, dT$$

ossia

$$U = C_V\, T + \text{costante} \quad \textbf{(21)}$$

dunque l'energia interna di un gas perfetto è proporzionale alla temperatura assoluta ed alla quantità di materia di cui e' costituito. La costante rappresenta ovviamente il valore assunto dall'energia interna alla temperatura dello zero assoluto. Per un gas ideale tale costante e' zero. Dall'equazione di Joule-Clausius si ottiene

$$T = \frac{2}{3kN}\sum_{i=1}^{N} E_i$$

dove k è la costante di Boltzmann, N è il numero delle molecole, ed E_i è l'energia cinetica della molecola i-esima. Si ottiene allora

$$U = C_V \frac{2}{3kN}\sum_{i=1}^{N} E_i$$

$$U = \frac{N}{\mathcal{N}} C_V \frac{2}{3kN}\sum_{i=1}^{N} E_i$$

$$U = \frac{2C_V}{3k\mathcal{N}}\sum_{i=1}^{N} E_i$$

ed essendo per un gas monoatomico $C_V = \frac{3kN}{2}$ si ottiene la relazione notevole:

$$U = \sum_{i=1}^{N} E_i \quad \textbf{(22)}$$

L'energia interna di un gas perfetto è la somma delle energie cinetiche di tutte le molecole che lo compongono.

12. INTERPRETAZIONE MICROSCOPICA DEL 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

In questo paragrafo d'importanza strategica, ci proponiamo di dare una spiegazione microscopica delle energie in gioco nel 1° principio. In particolare reinterpreteremo:

1. il **lavoro termodinamico** come il lavoro meccanico compiuto dalle molecole del sistema variando la loro energia cinetica (teorema dell'energia cinetica applicato alle singole molecole),
2. ed il **calore** come trasferimento d'energia cinetica da una parte all'altra del sistema (variazione dello stato dinamico delle molecole nello spazio delle fasi).

Consideriamo un sistema termodinamico composto di n molecole distribuite in N celle dello spazio delle fasi $(\vec{x}, \vec{v})$, nel modo seguente :

N_1 molecole nella prima cella $(\vec{x}_1 < \vec{x} \le \vec{x}_1 + d\vec{x}_1, \vec{v}_1 < \vec{v} \le \vec{v}_1 + d\vec{v}_1)$,
N_2 molecole nella seconda cella $(\vec{x}_2 < \vec{x} \le \vec{x}_2 + d\vec{x}_2, \vec{v}_2 < \vec{v} \le \vec{v}_2 + d\vec{v}_2)$
. . . . . .
N_N molecole nella cella N $(\vec{x}_N < \vec{x} \le \vec{x}_N + d\vec{x}_N, \vec{v}_N < \vec{v} \le \vec{v}_N + d\vec{v}_N)$

Assumiamo che non ci sia variazione nella massa del sistema:

$$n = \sum_{i=1}^{N} N_i \quad \textbf{(23)}$$

Assumiamo come energia interna U del sistema la somma delle energie cinetiche di tutte le molecole che lo compongono

$$U = \sum_{i=1}^{N} N_i w_i \quad \textbf{(24)}$$

dove $w_i = \frac{1}{2} m v_i^2$ è l'energia cinetica che ha ogni molecola contenuta nella cella i-esima. Differenziando si ottiene

$$dU = \sum_{i=1}^{N} N_i \, dw_i + \sum_{i=1}^{N} w_i \, dN_i \quad \textbf{(25)}$$

Il lavoro compiuto dalle N_i molecole del sistema che hanno energia cinetica w_i, per cambiare la loro energia cinetica di una quantità dw_i è

$$dL_i = -N_i\, dw_i$$

come dice il **teorema dell'energia cinetica**, si noti che il segno meno deriva dal fatto che qui il lavoro qui non si intende compiuto dalle forze esterne bensì dalle molecole del sistema. Dunque il lavoro totale compiuto dal sistema è

$$dL = \sum dL_i = -\sum N_i\, dw_i \quad \textbf{(26)}$$

La quantità $w_i dN_i$ rappresenta l'energia persa o acquistata dalla cella i-esima per effetto della variazione dN_i del numero di molecole che la compongono. Naturalmente siccome il numero totale delle molecole non cambia e' necessario che le molecole uscite da una cella dello spazio delle fasi riappaiono in altre celle. E' questa l'energia che si trasferisce da una parte all'altra del sistema o che si scambia tra il sistema e l'esterno <u>non</u> sotto forma di lavoro. Questa rappresenta l'interpretazione più precisa del calore dQi:

$$dQ_i = w_i\, dN_i$$

La quantità totale d'energia scambiata tra il sistema e l'esterno sotto questa forma disordinata è dunque

$$dQ = \sum dQ_i = \sum w_i\, dN_i \quad \textbf{(27)}$$

In conclusione ritroviamo il 1^0 principio:

$$dU = -dL + dQ$$

13. CALORE SPECIFICO DEI GAS PERFETTI.

Il primo principio per i gas perfetti si può dunque scrivere per ν moli

$$\nu C_V\, dT + P\, dV = dQ$$

differenziando l'equazione di stato $PV = \nu RT$ (per ν mole)

$$P\, dV + V\, dP = \nu R\, dT$$

sostituendo

$$\nu C_V\, dT + \nu R\, dT - V\, dP = dQ$$

$$\nu (C_V + R)\, dT - V\, dP = dQ$$

Applicando ad una trasformazione isobara (a pressione cioè costante) si ha :

$$\nu (C_V + R)\, dT = dQ$$

e definendo il calore specifico molare (vale a dire per una sola mole di gas) a pressione costante C_p:

$$\nu C_P = \left[\frac{dQ}{dT}\right]_{P=\cos t} \quad \textbf{(28)}$$

il rapporto tra la quantità di calore scambiata tra una mole di gas e l'esterno e la variazione di temperatura avvenuta durante la trasformazione isobara, si ha

$$C_V + R = C_P \quad \textbf{(29)}$$

che è nota come relazione di Meyer.

14. TRASFORMAZIONI ADIABATICHE.

Si definisce **trasformazione adiabatica** ogni trasformazione durante la quale il sistema non scambia calore con l'esterno:

$$dQ = 0$$

Il primo principio per le trasformazioni adiabatiche diventa

$$dU = -dL$$

Per i gas perfetti $dU = \nu C_V\, dT$ cioè $\nu C_V\, dT = -P\, dV$ ed essendo $P = \frac{\nu RT}{V}$ si ha

$$C_V\, dT = -\nu R\, T \frac{dV}{V} \quad \text{da cui}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} \quad \textbf{(30)}$$

In una trasformazione adiabatica dunque la variazione percentuale della temperatura è proporzionale alla variazione percentuale del volume, almeno per i gas perfetti. Inoltre l'energia interna cresce (o decresce) se il lavoro è compiuto dall'esterno (o dal sistema).

In un'espansione adiabatica (dV>0) l'energia interna diminuisce a spese del lavoro compiuto dal sistema, inoltre la temperatura del sistema diminuisce assieme all'energia cinetica media delle molecole.

In una compressione adiabatica (dV<0) l'energia interna cresce a spese del lavoro compiuto dall'esterno, inoltre la temperatura del sistema cresce assieme all'energia cinetica media delle molecole.

15. EQUAZIONI DELLE TRASFORMAZIONI ADIABATICHE.

Integrando l'eq.30 si ottiene

$$\ln T + \frac{R}{C_V}\ln V = \text{COSTANTE}$$

cioè

$$\ln\left(T\, V^{\frac{R}{C_V}}\right) = \text{COSTANTE}$$

Ricordando inoltre l'equazione di stato per i gas perfetti si ottengono le seguenti espressioni analitiche delle trasformazioni adiabatiche:

$$T\,V^{\frac{R}{C_V}} = \text{COSTANTE}$$
$$P\,V^{\frac{C_P}{C_V}} = \text{COSTANTE} \qquad (31)$$

Si noti che come conseguenza della relazione di Meyer, assumendo

$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$ si ha dunque che nelle trasformazioni adiabatiche la pressione tende a zero, al tendere all'infinito del volume, più rapidamente che nelle trasformazioni isotermiche, vedasi la Fig. 22.

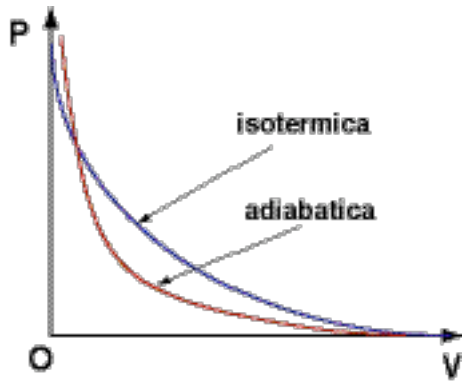

Fig. 22

Si noti che le trasformazioni adiabatiche (l'energia interna si trasforma in lavoro) nel piano di Clapeyron sono più ripide delle trasformazioni isotermiche (non cambia l'energia interna). Ciò e' una conseguenza della relazione di Meyer.

Confrontiamo il lavoro compiuto durante un'isotermica ed un'adiabatica nella Fig. 23.

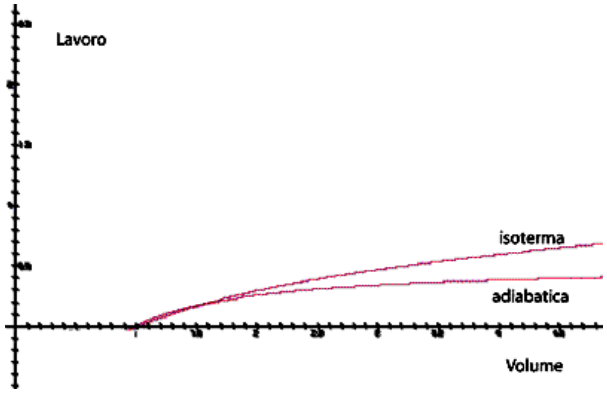

Fig. 23

Si noti che e' sempre maggiore il lavoro compiuto durante un'isotermica.

Fissati infatti gli stessi valori di volume iniziale V_1=1 e temperatura T_1 il lavoro per le due espansioni al volume V e':

$$L_{\text{isoterma}} = R\,T_1 \ln V$$

$$L_{\text{adiabatica}} = \frac{R\,T_1}{\gamma - 1}\left[1 - \frac{1}{V^{\gamma-1}}\right]$$

da cui si deduce immediatamente che mentre il lavoro compiuto durante un'espansione isotermica tende a crescere indefinitivamente, il lavoro compiuto durante un'adiabatica tende ad un valore limite che dipende dal calore specifico e dal volume e temperatura iniziali.

16. IL 2^{O} PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

Il secondo principio della termodinamica e' stato storicamente formulato partendo da osservazioni "empiriche" sulle macchine termiche e frigorifere, cioe' sia sulle macchine che consentono di trasformare il calore in lavoro che su quelle che permettono di raffreddare i corpi. Il significato piu' profondo di questo principio e' pero' connesso con una nuova grandezza fisica che ne deriva: l'entropia.

Nelle trasformazioni cicliche lo stato finale coincide con quello iniziale, dunque $\Delta U = 0$. Il primo principio diventa L = Q. Ossia il lavoro compiuto dal sistema durante un ciclo è pari alla quantità di calore assorbito dal sistema stesso. Tutte le macchine termiche fanno uso di questi tipi di trasformazione per produrre lavoro. Si noti ancora che dal primo principio appare la piena equivalenza tra calore e lavoro come due forme di energia che possono trasformarsi indifferentemente l'una nell'altra. Se ciò fosse **sempre** vero sarebbe allora possibile costruire una macchina che assorbendo calore da una sorgente termica uniforme lo trasformi completamente in lavoro meccanico, che a sua volta potrebbe essere ritrasformato completamente in calore e così via ciclicamente. Una simile macchina potrebbe continuare a produrre lavoro indefinitamente ed è per questo che si chiama **perpetuum mobile**. L'esperienza ha però dimostrato l'impossibilità di costruire una tale macchina. La termodinamica postula dunque su questa esperienza l'esistenza di una **scala gerarchica** per le varie forme di energia, vale a dire l'esistenza di regole che *limitano* le trasformazioni di calore in lavoro, mentre le trasformazioni inverse *non hanno limitazioni*; è questo il 2^{0} principio della termodinamica che storicamente presenta due diversi enunciati.

L'enunciato di Kelvin:

è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia una trasformazione completa di calore in lavoro, quando il calore è assorbito da una sorgente a temperatura uniforme.

Se cio' non fosse vero si potrebbe costruire una macchina termica che potrebbe produrre lavoro estraendo esclusivamente energia dall'esterno sotto forma di calore (cioe' avendo come unico risultato quello di raffreddare l'esterno). Una simile macchina si chiama **perpetuum mobile** e, purtroppo, non si e' mai riusciti a costruirla. Purtroppo, perche' se fosse possibile avremmo trovato il modo di produrre "gratuitamente" (soltanto a spese di un

raffreddamento dell'Universo) il lavoro, che e' l'energia indispensabile per la vita degli organismi biologici.

L'enunciato di Clausius:

è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia un passaggio di calore da un corpo ad una data temperatura ad un altro a temperatura più elevata.

Un modo alternativo a questo enunciato di Clausius e' il seguente:

è impossibile realizzare una macchia frigorifera ciclica che abbia come unico effetto quello di trasferire calore da un corpo piu' freddo ad un corpo piu' caldo.

Se cio' non fosse vero potremmo raffreddare un corpo (le nostre abitazioni oppure gli alimenti) con una macchina capace di trasferire calore all'esterno senza bisogno di spendere lavoro (energia elettrica ecc.), a spese cioe' soltanto di un riscaldamento dell'Universo esterno.

Si noti che l'unicità del risultato è essenziale in tutti e due gli enunciati. Infatti sono possibili anche le trasformazioni che estraggono calore da un corpo piu' freddo per trasferirlo ad un corpo piu' caldo. E' cio' che fanno le macchine frigorifere. Ma in tal caso il trasferimento di calore non e' l'unico risultato della trasformazione, ad esempio deve essere compiuto lavoro dall'esterno.

Nell'enunciato di Kelvin e' essenziale la presenza di una sola sorgente termica, perche' se ci fossero due sorgenti termiche a diversa temperatura allora la trasformazione sarebbe possibile (si veda il ciclo di Carnot).

Si noti inoltre che nell'enunciato di Clausius alla temperatura si può sostituire l'energia interna oppure equivalentemente anche l'energia cinetica media delle molecole che compongono il sistema.

Si può dimostrare che i due enunciati sono equivalenti, nel senso che se è falso l'uno allora è necessariamente falso anche l'altro.

Il 2° principio è correlato con una nuova grandezza termodinamica (l'entropia), che studieremo più avanti e che consentira' di darne una interpretazione piu' fondamentale.

In conclusione si puo' affermare che il calore e' una forma di energia ad una scala gerarchica inferiore rispetto al lavoro. Esso rappresenta in un certo senso una forma degradata di energia poiche' non tutto il calore puo' essere ritrasformato in lavoro, mentre e' vero il viceversa. Essendo costante l'energia totale di un sistema isolato come l'Universo, allora le trasformazioni di tale sistema si realizzano nel senso di aumentare l'energia sotto forma di calore e diminuire l'energia sotto forma di lavoro. Il 2° principio dunque prevede quella che e' nota come la "morte termica dell'Universo", quando cioe' nell'Universo non si potra' piu' produrre altra energia che sotto forma di calore. In tali condizioni tutti i punti dell'Universo tenderanno ad assumere la stessa temperatura e non potra' piu' aver luogo alcuna trasformazione.

17. IL CICLO DI CARNOT.

Col ciclo di Carnot (Fig. 24) si dimostra come sia possibile trasformare in lavoro il calore assorbito da due sorgenti termiche a differenti temperature T_1 e T_2 (> T_1) rispettivamente.

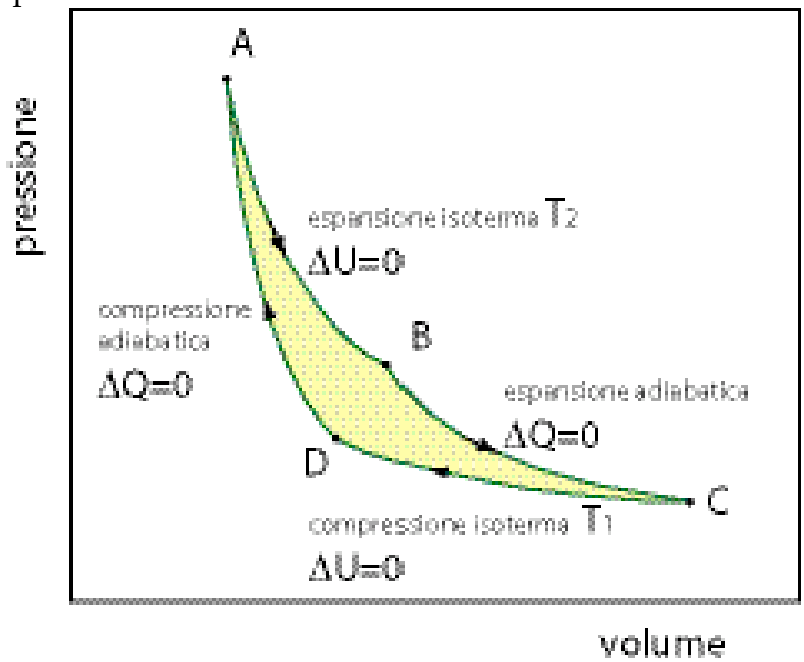

Fig. 24

1. Espansione isotermica (A-B) alla temperatura T_2. È una espansione con $\Delta U = 0$ quindi il primo principio diventa

$$L_{AB} = Q_{AB} > 0$$

dove Q_{AB} è il calore assorbito dal sistema che viene trasformato in lavoro compiuto dal sistema.

2. Espansione adiabatica (B-C) $\Delta Q = 0$. è ancora una espansione (L>0) quindi il primo principio

$$U_C - U_B = -L_{BC} < 0$$

ci dice che l'energia interna diminuisce ed anche la temperatura da T_2. a T_1.

3. Compressione isotermica (C-D) alla temperatura T_1 è una compressione (L<0) con $\Delta U = 0$, cioè

$$L_{CD} = Q_{CD} < 0$$

dove Q_{CD} è il calore dissipato dal sistema a spese del lavoro che viene compiuto sul sistema.

4. Compressione adiabatica (D-A) $\Delta Q = 0$ è una compressione (L<0) e quindi

$$U_A - U_D = -L_{AD} > 0$$

cioè l'energia interna aumenta portando il sistema dalla temperatura T_1 alla temperatura T_2.

Il lavoro totale compiuto dal sistema ad ogni ciclo è

$$L = L_{AB} + L_{BC} + L_{CD} + L_{DA} = Q_{AB} + Q_{CD}$$

essendo

$$U_A = U_B$$

$$U_C = U_D$$

poichè gli stati A e B hanno la stessa temperatura T_2 così come gli stati C e D hanno la stessa temperatura T_1 , e l'energia interna dipende soltanto dalla temperatura.

Si noti che $Q_{AB} > 0$ è il calore assorbito durante la prima espansione a temperatura T_2 mentre $Q_{CD} < 0$ è il calore dissipato durante la compressione a temperatura T_1. Il lavoro compiuto dal sistema durante un ciclo e' dato dal valore dell'area racchiusa dal ciclo del piano di Clapeyron; ed e' positivo se il ciclo e' percorso in senso orario (macchina che produce lavoro a spese del calore assorbito dall'esterno) oppure e' negativo se il ciclo e' percorso in senso antiorario (macchina termica che produce calore a spese del lavoro compiuto dall'esterno).

Si noti ancora che il Ciclo di Carnot produce lavoro positivo perche' vale la regola di Meyer, cioe' perche' le trasformazioni adiabatiche sono piu' pendenti di quelle isotermiche. In caso contrario si dovrebbe percorrere il ciclo in senso antiorario per produrre lavoro positivo. In conclusione in un universo con una regola di Meyer diversa le macchine termiche si trasformerebbero in macchine per produrre lavoro e viceversa.

Il secondo principio si puo' anche enunciare nel modo seguente:

E' impossibile costruire una macchina termica che, ciclicamente, abbia come unico effetto quello di trasformare completamente in lavoro il calore estratto da una sorgente uniforme.

Si definisce **rendimento** del ciclo il rapporto

$$\eta = \frac{L}{Q_{AB}} \quad \textbf{(32)}$$

tra il lavoro totale compiuto e la quantità di calore assorbita dal sistema. Si ha:

$$\eta = \frac{Q_{AB} - |Q_{CD}|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{|Q_{CD}|}{Q_{AB}} \quad \textbf{(33)}$$

cioè η è sempre minore di uno. Il rendimento massimo si ha quando è minima la quantità di calore dissipata dal sistema. Si noti ancora che se $T_1=T_2$ allora il ciclo degenera e non si ha più produzione di lavoro; infatti in questo caso non si avrebbero più due sorgenti a temperatura diversa.

18. IL 1^{O} TEOREMA DI CLAUSIUS.

Applichiamo il primo principio ad un ciclo di Carnot per un gas perfetto. Durante la prima trasformazione isotermica alla temperatura T_2 si ha:

$$U_B - U_A + L_{AB} = Q_{AB}$$

ma

$$U_B - U_A = 0$$

inoltre il lavoro compiuto dal sistema è

$$L_{AB} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

quindi

$$Q_{AB} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

cioè

$$\frac{Q_{AB}}{T_2} = R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \textbf{(34)}$$

Analogamente per la seconda isoterma (CD)

$$\frac{Q_{CD}}{T_1} = -R \ln \frac{V_C}{V_D} \quad \textbf{(35)}$$

Ricordando le proprietà delle trasformazioni adiabatiche per i gas perfetti (eq. 31)

$$\frac{V_B}{V_C} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{C_V}{R}}$$

$$\frac{V_D}{V_A} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{C_V}{R}}$$

si ottiene, moltiplicando membro a membro

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

e sostituendo nelle eq. (34) e (35) si ottiene

$$\frac{Q_{AB}}{T_2} - \frac{Q_{CD}}{T_1} = 0 \quad \textbf{(36)}$$

Si può dimostrare che la proprietà (36) è valida per tutti i cicli reversibili.

Infatti un ciclo reversibile può sempre essere approssimato mediante un grande numero di cicli di Carnot (vedasi la figura). Si noti che le trasformazioni adiabatiche parzialmente si annullano e dunque la somma di tanti cicli di Carnot si riduce alla curva a zig zag della figura, che approssima bene quanto si vuole il ciclo (curva tratteggiata) pur di far tendere all'infinito il numero di cicli di Carnot.

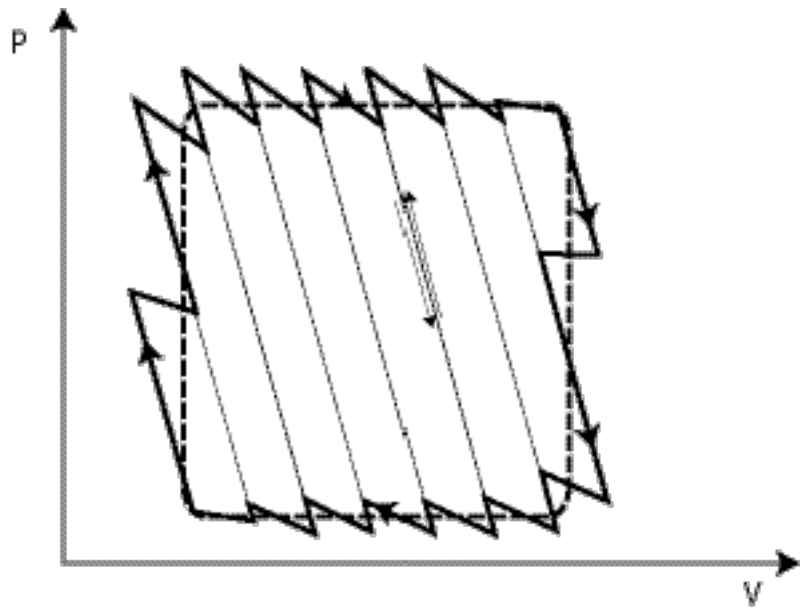

Fig. 25

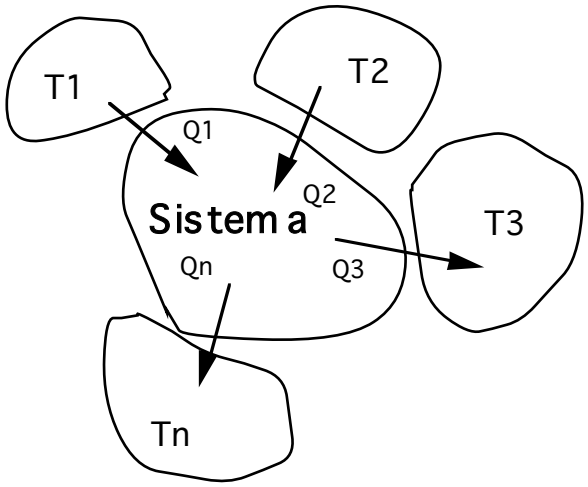

Fig. 26

Il sistema S (Fig. 26), durante una qualsiasi trasformazione ciclica reversibile, è posto a contatto con n sorgenti alle temperature $T_1, T_2, \ldots, T_n$ vale allora la proprietà

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \textbf{(37)}$$

dove Q_i è da intendersi positivo se il calore è assorbito dal sistema e negativo nel caso opposto. Si può anche dimostrare che l'eq.(37) diventa

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \textbf{(38)}$$

per i cicli irreversibili. Estendendo il procedimento al caso di un sistema posto a contatto termico con un'unica sorgente estesa a temperatura variabile con continuità da punto a punto si ottiene

$$\oint_{ciclo} \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \textbf{(39)}$$

dove l'integrale è da intendersi calcolato lungo una qualsiasi trasformazione ciclica e l'uguaglianza è vera solo per i cicli reversibili. L'eq.39 è nota come 1° teorema di Clausius.

Si noti che l'integrale (39) lungo le trasformazioni irreversibili assume sempre un valore minore rispetto al valore che assume per le trasformazioni reversibili.

19. L'ENTROPIA.

L'entropia e' stata scoperta da Clausius.

Il 1° teorema di Clausius permette di definire una nuova funzione di stato, l'entropia, per i sistemi termodinamici il cui significato più profondo è connesso con la probabilità che lo stato stesso si manifesti. Abbiamo già visto un'altra funzione di stato, l'energia interna di un sistema, che dipende solo dalla temperatura, e rappresenta l'energia cinetica media delle molecole che compongono il sistema (formula di Joule-Clausius).

Vogliamo ora definire l'entropia mediante la quantità di calore scambiato e la temperatura alla quale avviene lo scambio.

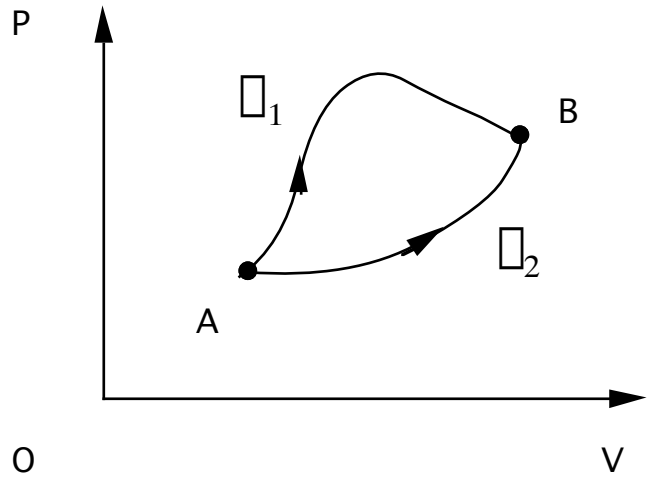

Fig. 27

Consideriamo due trasformazioni reversibili Γ_1 e Γ_2 mediante le quali il sistema passa dallo stato iniziale A allo stato finale B (Fig. 27). Applicando il 1° teorema di Clausius al ciclo $\Gamma = \Gamma_1 - \Gamma_2$ che porta il sistema dallo stato A allo stato B mediante la trasformazione Γ_1 e poi nuovamente nello stato iniziale A mediante la seconda trasformazione Γ_2 percorsa in senso opposto, si ottiene:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma_1} \frac{dQ}{T} - \int_{\Gamma_2} \frac{dQ}{T} = 0$$

da cui si ricava l'importante relazione

$$\int_{\Gamma_1} \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma_2} \frac{dQ}{T}$$

Poichè tale proprietà è vera per qualsiasi trasformazione reversibile che porti il sistema dallo stato A allo stato B, possiamo definire una funzione S, che dipende solo dallo stato in cui si trova il sistema, nel modo seguente

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_{\Gamma} \frac{dQ}{T} \quad \textbf{(40)}$$

dove l'integrale è calcolato lungo una qualsiasi trasformazione reversibile Γ. La <u>funzione di stato</u> S prende il nome di **entropia**. Come tutte le funzioni di stato anche l'entropia è definita a meno di una costante arbitraria che dipende dallo stato di riferimento A assunto. Si noti che per il primo teorema di Clausius (eq. 39), vale la disuguaglianza nel caso delle trasformazioni irreversibili. Ciò comporta che l' equazione 40 diventi:

$$\Delta S > \int_{irreversibile} \frac{dQ}{T}$$

se l' integrale è calcolato lungo una qualsiasi trasformazione irreversibile.
In generale per trasformazioni infinitesime si ha:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad \textbf{(41)}$$

dove l' uguaglianza vale per le trasformazioni reversibili mentre la disuguaglianza vale per le trasformazioni irreversibili.

20. CALCOLO DELL'ENTROPIA DI UN GAS PERFETTO.

Scriviamo il primo principio per un gas perfetto

$$dQ = \nu C_V \, dT + P \, dV$$

dividendo per la temperatura ed integrando lungo una qualsiasi trasformazione reversibile si ottiene

$$\int \frac{dQ}{T} = \nu C_V \int \frac{dT}{T} + \int \frac{P}{T} dV$$

ed essendo per una mole di gas perfetto $\frac{P}{T} = \frac{\nu R}{V}$ si ha

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0$$

(essendo S_0 l'entropia di uno stato arbitrario di riferimento) cioè

$$S = \nu \ln\left(T^{C_V} V^{R}\right) + S_0 \quad \textbf{(42)}$$

e ricordando l'equazione di stato dei gas perfetti si ottiene anche

$$S = \nu \ln\left(T^{C_P} P^{-R}\right) + S_0 \quad \textbf{(43)}$$

$$S = \nu \ln\left(P^{C_V} V^{C_P}\right) + S_0 \quad \textbf{(44)}$$

Si noti che, poichè per le trasformazioni adiabatiche si ha $P^{C_V} V^{C_P}$ = COSTANTE, ne segue che l'entropia è costante durante tutte le trasformazioni adiabatiche reversibili. Si noti ancora che:

1) S cresce durante le espansioni isotermiche,
2) S decresce durante le compressioni isotermiche reversibili.

e mentre nel primo caso il lavoro è compiuto dal sistema, nel secondo il lavoro è compiuto dall'esterno.

21. MISCELA DI GAS PERFETTI: IL PARADOSSO DI GIBBS.

Consideriamo un sistema di n atomi contenuto in un volume costante V composto da due gas perfetti alla stessa temperatura T ed allsa stessa pressione p. I due gas sono inizialmente separati da un setto. Il primo gas occupa il volume V_1 ed e' composto da n_1 atomi, il secondo occupa il volume V_2 ($V_1+V_2=V$) ed e' composto da n_2 ($n_1+n_2=n$) atomi.

P, T V_1 n_1	P, T V_2 n_2

La trasformazione ha luogo quando si elimina il setto separatore, allora i due gas diffondono l'uno nell'altro formando una miscela.

Calcoliamo l'entropia lungo una qualsiasi trasformazione reversibile.

Utilizzando l'equazione (40) calcoliamo la variazione di entropia dei due gas passando dallo stato iniziale allo stato finale

$$\Delta S = n\frac{R}{\mathcal{N}}\ln\frac{V_{\text{finale}}}{V_{\text{iniziale}}} \quad \textbf{(45)}$$

Dunque per i due gas si avra':

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= n_1\frac{R}{\mathcal{N}}\ln\frac{V}{V_1}\\ \Delta S_2 &= n_2\frac{R}{\mathcal{N}}\ln\frac{V}{V_2}\end{aligned} \quad \textbf{(46)}$$

Per il sistema totale, poiche' le entropie si sommano (si veda piu' avanti), si avra' la seguente variazione di entropia:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta(S_1+S_2) = \Delta S_1 + \Delta S_2\\ \Delta S &= \frac{R}{\mathcal{N}}\left[n_1\ln\frac{V}{V_1} + n_2\ln\frac{V}{V_2}\right] > 0\end{aligned} \quad \textbf{(47)}$$

Si conclude che in generale durante la miscelazione di due gas perfetti l'entropia del sistema globale aumenta. Cio' e' confortato anche dal fatto che la trasformazione e' chiaramente irreversibile e dunque l'entropia deve aumentare.

E' a questo punto che sorge il paradosso di Gibbs. Se i due gas perfetti fossero dello stesso tipo, se cioe' gli atomi del tipo 1 fossero identici agli atomi del tipo 2, allora chiaramente il sistema globale resterebbe inalterato durante

la trasformazione, non potendosi piu' distinguere gli atomi di un tipo da quelli dell'altro tipo. Quindi il sistema resterebbe inalterato, ma se il sistema resta inalterato allora la sua entropia **non** deve cambiare! Cio' sembra in contraddizione con l'equazione classica precedente.

La soluzione del paradosso deriva da considerazioni di meccanica quantistica, poiche' un gas composto tutto da atomi indistinguibili si comporta in maniera differente da un gas composto da atomi tra loro distinguibili e da questa differenza deriva il differente comportamento dell'entropia.

22. L'ENTROPIA DEI SISTEMI ISOLATI.

Partendo dalla definizione di entropia di un sistema eq.(40) fatta mediante le trasformazioni reversibili, e considerando il I° teorema di Clausius si ha la notevole proprietà

$$\Delta S \geq \int_{\Gamma} \frac{dQ}{T} \quad \textbf{(48)}$$

dove Γ rappresenta una qualsiasi trasformazione reversibile (allora vale l'uguaglianza) o irreversibile (allora vale la disuguaglianza). Poichè i sistemi isolati non possono scambiare calore con l'esterno (dQ=0) allora

$$\Delta S \geq 0 \quad \textbf{(49)}$$

In conclusione **l'entropia dei sistemi isolati non può mai decrescere**. Si noti ancora che l'universo è per definizione un sistema isolato, quindi anche la sua entropia non può decrescere. Inoltre si potrebbe dimostrare che l'entropia massima di un sistema dipende dall'energia totale in esso contenuta e poichè l'energia totale di un sistema isolato non cambia, se ne trae che l'entropia di un sistema isolato ammette un valore massimo al di sopra del quale non può andare.

Poichè un sistema isolato tende verso gli stati più stabili, cioè verso gli stati più probabili, se ne conclude che l'entropia è connessa con la probabilità di uno stato.

In effetti l'entropia è una buona misura dell'ordine o del disordine di un sistema, dove un sistema si intende ordinato se e' composto da strutture complesse ed articolate, mentre si intende disordinato se tende verso l'uniformita'.

Dunque gli stati piu' stabili in natura sono gli stati disordinati e viceversa. Si noti ancora che un sistema isolato puo' in una sua parte anche diminuire l'entropia e dunque favorire la formazione di strutture articolate, ma globalmente tende sempre verso stati a entropia totale maggiore cioe' verso stati piu' disordinati.

Consideriamo ad esempio (Fig. 28) le due fotografie delle molecole contenute in una scatola chiusa isolata termicamente scattate in due tempi diversi. Quale delle due fotografie e' stata scattata prima ? Evidentemente la fotografia di destra rappresenta uno stato piu' ordinato di quella di sinistra, dunque l'entropia e' minore per lo stato rappresentato nella foto di destra, che dunque precede temporalmente lo stato di sinistra in cui l'entropia e' maggiore. Lo stesso discorso si puo' fare per i mattoni, lo stato piu' ordinato ha entropia minore.

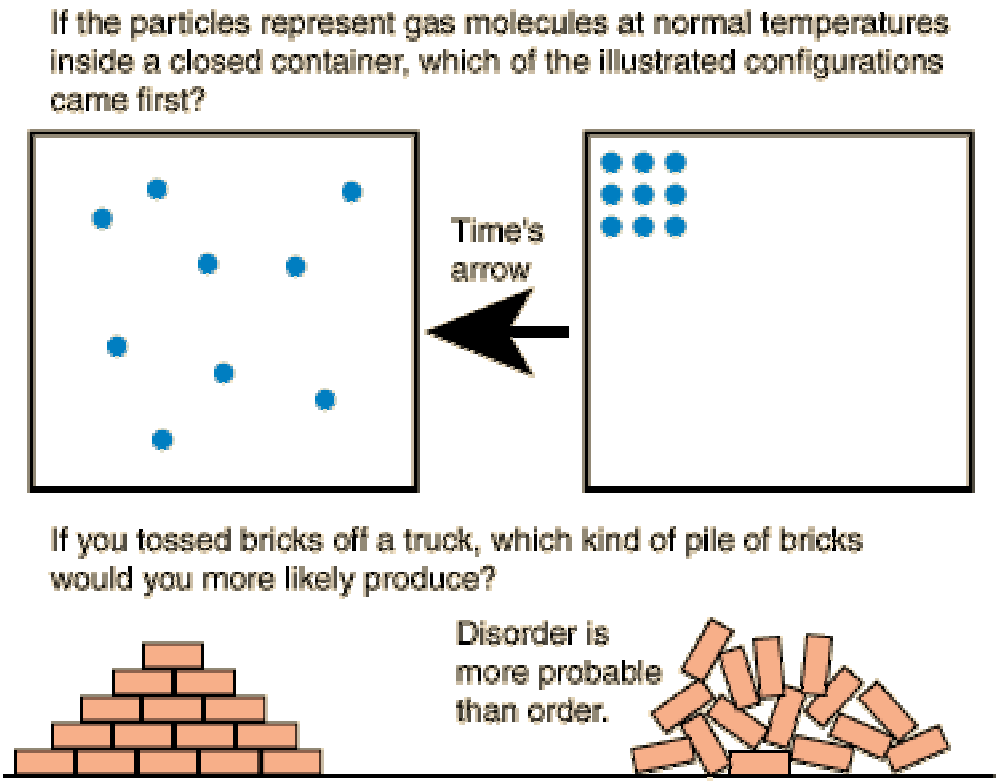

Fig. 28

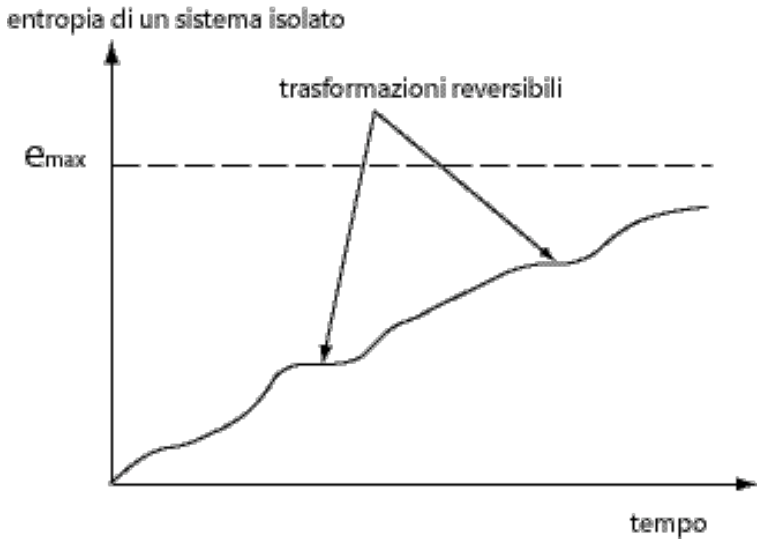

Fig. 29

L'andamento dell'entropia in funzione del tempo, per un sistema isolato, ha un andamento del tipo mostrato in Fig. 29. Le trasformazioni reversibili sono individuabili dalle regioni in cui l'entropia resta costante. Il massimo valore e_{max} dell'entropia dipende dal logaritmo dell'energia totale contenuta nel sistema (vedasi piu' avanti). Si noti ancora che se il sistema raggiunge ad un certo tempo il massimo valore permesso per l'entropia allora da

quell'istante in poi le uniche trasformazioni possibili per il sistema sono quelle reversibili.

23. L'ENTROPIA, LA TEMPERATURA E LA FRECCIA DEL TEMPO.

L'entropia è una grandezza fisica che in generale ha significato solo per i sistemi complessi (macroscopici); essa appare in seguito ad effetti statistici.

Consideriamo dapprima un sistema isolato con energia totale E, che resta perciò costante, composto da due sottosistemi (corpi) in equilibrio termico con energie E_1 e E_2 rispettivamente. L'entropia S del sistema ha un valore massimo che dipende da E, e vale la proprietà additiva:
$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$

In particolare si ottiene:

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1}$$

e poichè $E_1+E_2=E$ costante si ha:

$$\frac{dE_1}{dE_1} + \frac{dE_2}{dE_1} = 0 \quad \square \quad \frac{dE_2}{dE_1} = \square 1$$

sostituendo nella precedente relazione si ricava

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} \square \frac{dS_2}{dE_2}$$

Il massimo dell'entropia S si avrà imponendo la condizione

$$\frac{dS}{dE_1} = 0$$

e cioè

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \quad \textbf{(50)}$$

Questo risultato si può ovviamente stendere ad un sistema composto da un numero qualsiasi di corpi in mutuo equilibrio termico. Quindi per tutti i sistemi in equilibrio termico $\frac{dS}{dE}$ è costante. Possiamo allora definire **temperatura assoluta** T del sistema in equilibrio termodinamico, l'inverso di tale valore costante:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \quad \textbf{(51)}$$

In particolare tutti i corpi in equilibrio termico hanno la stessa temperatura.

Consideriamo ora un sistema isolato composto da due corpi che non siano in equilibrio termodinamico tra di loro. Allora avranno in generale

temperature diverse T_1 e T_2. Nel tempo i due corpi tenderanno all'equilibrio termodinamico e le loro temperature tenderanno ad uniformarsi. In particolare:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dt}$$

e poichè

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$$

si ottiene

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2}\right)\frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt}$$

Se si assume che l'entropia di un sistema isolato non può decrescere

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} \geq 0 \quad \textbf{(52)}$$

Se ne deduce il secondo principio della termodinamica: infatti

$$\text{se} \quad T_2 > T_1 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{dE_1}{dt} > 0 \quad \text{e} \quad \frac{dE_2}{dt} < 0\right) \quad \textbf{(53)}$$

In altre parole l'energia del corpo più caldo diminuisce mentre l'energia del corpo più freddo aumenta; **cioè l'energia passa dai corpi con temperatura maggiore ai corpi con temperatura minore ed all'equilibrio termodinamico i due corpi hanno la stessa temperatura.**

Dunque l'entropia crescente stabilisce una tendenza spontanea di evoluzione dei sistemi isolati che e' detta "freccia del tempo".

24. RIFORMULAZIONE DEL 2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

Il secondo principio della termodinamica puo' quindi essere riformulato nel seguente modo:
"l'entropia di un sistema isolato non puo' mai decrescere".
O anche:
"l'evoluzione temporale di un sistema isolato e' definita dal fatto che l'entropia deve crescere".
Siccome l'entropia e' una misura del disordine di un sistema termodinamico (vedasi poi), ne consegue che
"ogni sistema isolato tende a crescere spontaneamente il suo disordine".
Naturalmente dobbiamo interpretare correttamente il concetto di ordine e disordine. Una stanza e' disordinata quanto piu' gli oggetti in essa contenuti sono distribuiti un po' dappertutto, cioe' uniformemente. Mentre una stanza ordinata ha gli oggetti ben organizzati e disposti secondo strutture ben definite. Ad esempio per formare una molecola piu' o meno complessa ed

articolata (il DNA) dovremo diminuire l'entropia, mentre un aumento di entropia e' collegato ad esempio alla distruzione di tale molecola. Tenendo presente che le entropie si sommano si ha che nel bilancio dell'entropia totale dell'Universo che non puo' decrescere (essendo l'Universo per definizione un sistema isolato) ogni trasformazione che porta alla creazione di strutture complesse (diminuzione dell'entropia, creazione di ordine) dovra' necessariamente implicare altre trasformazioni in cui l'entropia aumenta (creazione di disordine). Nei cicli biologici ad esempio la formazione di nuovi individui (la nascita di un campo di grano) comporta una diminuzione di entropia. L'entropia aumenta invece quando il grano e' mangiato digerito ed espulso.

25. L'ENTROPIA E L'ENERGIA.

Consideriamo un sistema isolato composto da due corpi A e B in contatto termico che si comportino come un gas perfetto (dunque con lo stesso calore specifico C_V) e che non cambino il loro volume ne' la loro massa. Supponiamo inoltre che tale sistema subisca soltanto trasformazioni reversibili. Allora la variazione di entropia e'

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} \quad (\text{reversibili - isocore})$$

ma per i gas perfetti:

$$U = \square C_V T \quad \square \quad T = \frac{U}{\square C_V}$$

dunque

$$dS = \square C_V \frac{dU}{U}$$

integrando lungo una trasformazione reversibile finita si ottiene:

$$S = \square C_V \ln \frac{U}{U_0} + \text{costante} \quad \textbf{(54)}$$

Avendo assunto che in uno stato iniziale di riferimento l'energia interna sia U_0. Introduciamo le energie di A e di B

$$U_A + U_B = E$$

essendo E l'energia di AB.

Poiche' le entropie si sommano (vedasi piu' avanti) si avra':

$$S = S_A + S_B = \nu_A\, C_V \ln\frac{U_A}{U_{A0}} + \nu_B\, C_V \ln\frac{U_B}{U_{B0}} + \text{costante}$$

$$S = C_V \left[\ln\frac{U_A^{\nu_A}\, U_B^{\nu_B}}{U_{A0}^{\nu_A}\, U_{B0}^{\nu_B}} \right] + \text{costante}$$

$$S = C_V \ln\left\{ U_A^{\nu_A} \left(E - U_A\right)^{\nu_B} \right\} + \quad \text{(costante)}$$

$$S = C_V \nu_B \ln\left[U_A^{\frac{\nu_A}{\nu_B}} \left(E - U_A\right) \right] + \quad \text{(costante)}$$

Essendo S, S_A e S_B le entropie dei corpi AB, A e B rispettivamente, inoltre si e' posto:

$$\nu_A = \frac{N_A}{\mathcal{N}} \quad , \quad \nu_B = \frac{N_B}{\mathcal{N}}$$

ν_A, ν_B i numeri di moli di A e B rispettivamente, con N_A ed N_B il numero di molecole rispettivamente di A e di B, essendo $\mathcal{N}$ il numero di Avogadro e $N = N_A + N_B$ il numero totale delle molecole. In conclusione l'entropia del sistema AB e':

$$S = C_V \frac{N - N_A}{\mathcal{N}} \ln\left\{ U_A^{\nu} \left(E - U_A\right) \right\} + \text{costante} \quad \textbf{(55)}$$

$$\text{essendo } \nu = \frac{N_A}{N - N_A}$$

Il grafico di tale funzione e' mostrato in Fig. 30 dove e' facile calcolare il valore dell'energia del corpo A che corrisponde allo stato di massima entropia, cioe' allo stato piu' probabile, cioe' allo stato di equilibrio termodinamico del sistema AB. Il valore $U_A{}^*$ che annulla la derivata dell'entropia rispetto ad U_A e':

$$U_A{}^* = \frac{N_A}{N} E \quad \textbf{(56)}$$

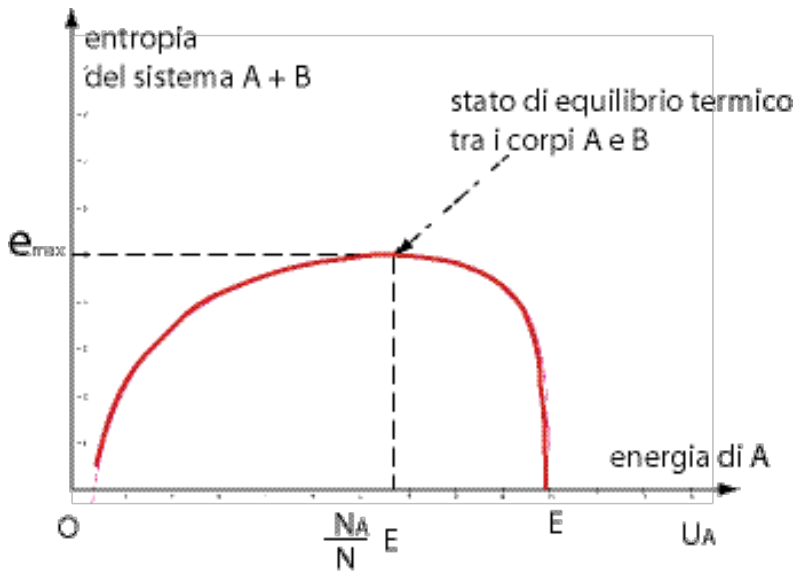

Fig. 30

La presenza di un massimo dell'entropia del sistema AB e' sostanzialmente dovuta alla legge di conservazione dell'energia. E' dunque il **vincolo della conservazione dell'energia ad imporre al sistema AB uno stato di equilibrio** per una ripartizione dell'energia tra i corpi A e B intermedia tra i valori minimo e massimo possibili.

Si noti ancora che nel caso in cui i corpi A e B abbiano lo stesso numero di molecole (N_A=N_B=N/2) allora l'equilibrio termico si realizza quando i corpi A e B si equipartiscono l'energia E totale.

Da ultimo osserviamo che il sistema termodinamico isolato AB ha una entropia massima $S^* = e_{max}$ che dipende essenzialmente dall'energia totale E:

$$S^* = C_V \frac{N}{\mathcal{N}} \ln \frac{E}{N} + \text{costante} \quad \textbf{(57)}$$

26. ENTROPIA EQUILIBRIO E STABILITA'.

Come abbiamo visto nel paragrafo precedente l'entropia di un sistema isolato dipende dal modo in cui si distribuisce l'energia tra tutti i corpi che lo compongono. Inoltre l'entropia presenta un massimo che corrisponde allo stato di equilibrio. Affinche' l'entropia abbia un punto di massimo e' necessario che la sua derivata seconda rispetto all'energia sia negativa:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0. \quad \textbf{(58)}$$

E' questa la condizione che definisce la stabilita' di un sistema in equilibrio. Percio' l'andamento dell'entropia in funzione dell'energia ha

sempre una concavita' verso il basso se il sistema e' stabile, mentre la concavita' verso l'alto caratterizza un sistema instabile.

Consideriamo dunque un sistema che subisca trasformazioni come in figura 31.

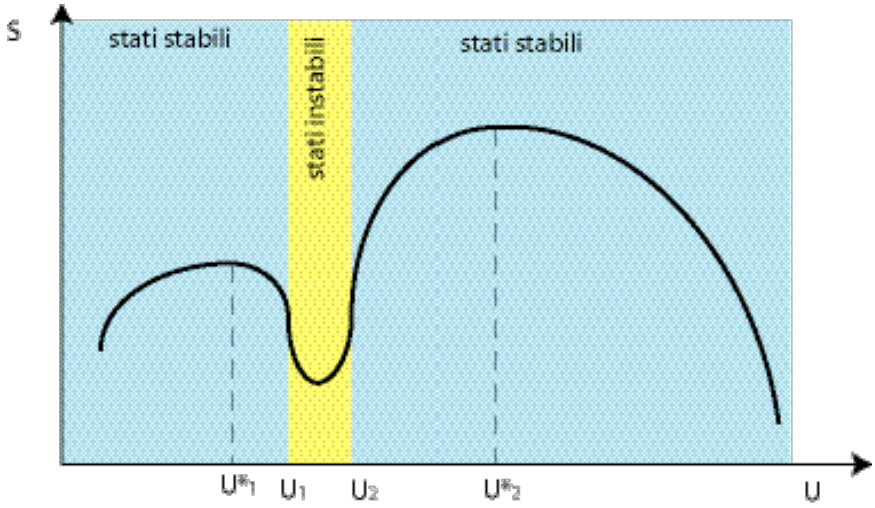

Fig. 31

Se il sistema ad un certo istante si trova con l'energia U compresa tra U_1 e U_2, allora rapidamente tendera' a modificare l'energia U o verso la regione di stabilita' $U>U_2$ o verso la regione di stabilita' $U<U_1$. Quando il sistema ha energia $U<U_1$ allora tendera' verso lo stato di equilibrio U^*_1 anche se lo stato U^*_2 e' uno stato di maggior equilibrio avendo entropia maggiore, mentre se il sistema ha energia $U>U_2$ allora tendera' verso lo stato di equilibrio U^*_2. Si noti ancora che le due regioni di stabilita' non comunicano tra di loro, nel senso che il sistema resta intrappolato in una delle due zone di stabilita'.

E' interessante notare che l'entropia gioca in termodinamica lo stesso ruolo dell'energia potenziale (che deve essere minima) in dinamica nella definizione degli stati di equilibrio.

Si puo' dimostrare che la stessa proprieta' vale anche in funzione del volume:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \square 0. \quad \textbf{(59)}$$

Consideriamo ora il primo principio della termodinamica, per trasformazioni reversibili, scritto in termini di entropia S(U,V):

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

ed essendo l'entropia una funzione differenziabile di U e V, si avra':

$$dS(U,V) = \frac{\partial S}{\partial U}dU + \frac{\partial S}{\partial V}dV$$

confrontando le due equazioni si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial U} &= \frac{1}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial V} &= \frac{p}{T} \end{aligned} \quad \textbf{(60)}$$

Limitiamoci ai gas perfetti. Sostituendo nella prima equazione $T=U/C_v$ e nella seconda $p/T=\nu R/V$, otteniamo:

$$\frac{\partial S}{\partial U}=\frac{C_V}{U}$$
$$\frac{\partial S}{\partial V}=\frac{\nu R}{V}.$$

Derivando ancora la prima equazione rispetto ad U e la seconda rispetto a V si ottiene:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}=-\frac{C_V}{U^2}<0$$
$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}=-\frac{\nu R}{V^2}<0.$$

Il gas perfetto dunque non puo' assumere mai stati instabili.

27. L'ENTROPIA E LE TRASFORMAZIONI ISOTERMICHE.

Il primo principio, per le trasformazioni isotermiche $T=T_0$ costante, si scrive:

$$dL = dQ$$

cioè

$$P\,dV = dQ$$

Da cui si ricava la variazione di entropia

$$dS \geq \frac{P}{T_0}dV$$

o anche

$$dS \geq R\frac{dV}{V} \quad \textbf{(61)}$$

(per una mole di gas perfetto).

In conclusione:

a) L' entropia aumenta durante le espansioni ($dV>0$) isotermiche, sia reversibili che irreversibili. L'entropia aumenta dunque quando e' il sistema a compiere lavoro.

b) L'entropia diminuisce durante le compressioni ($dV<0$) isotermiche reversibili. Per diminuire l'entropia di un sistema, vale a dire per creare un sistema ordinato, si deve dunque compiere lavoro su tale sistema ed e' questa la regola fondamentale di tutti gli organismi biologici, che per riprodursi, cioè per generare in continuazione altri sistemi complessi come se stessi, devono compiere lavoro.

c) Nulla si può dire, a questo livello, riguardo alla variazione d'entropia durante le compressioni ($dV<0$) isotermiche irreversibili. Infatti, in tal caso la variazione d'entropia essendo maggiore di una quantità negativa, può essere sia positiva che negativa.

28. L'ENTROPIA E LE TRASFORMAZIONI ISOCORE.

Il primo principio applicato alle trasformazioni isocore si scrive:

$$dU = dQ$$

cioè

$$C_V\, dT = dQ$$

da cui si ricava la variazione d'entropia

$$dS \geq C_V \frac{dT}{T} \quad \textbf{(62)}$$

In conclusione:

a) L'entropia aumenta riscaldando un corpo(dT>0) a volume costante sia mediante una trasformazione reversibile che irreversibile

b) L'entropia diminuisce raffreddando un corpo (dT<0) a volume costante mediante una trasformazione reversibile

c) Nulla si può dire, a questo livello, riguardo alla variazione di entropia durante il raffreddamento di un corpo a volume costante in modo irreversibile. Infatti in tal caso la variazione d'entropia, essendo maggiore di una quantità negativa, può essere sia positiva che negativa.

29. L'ENTROPIA DURANTE IL CICLO DI CARNOT.

Studiamo ora come varia l'entropia del sistema durante il ciclo di Carnot (Fig. 32).

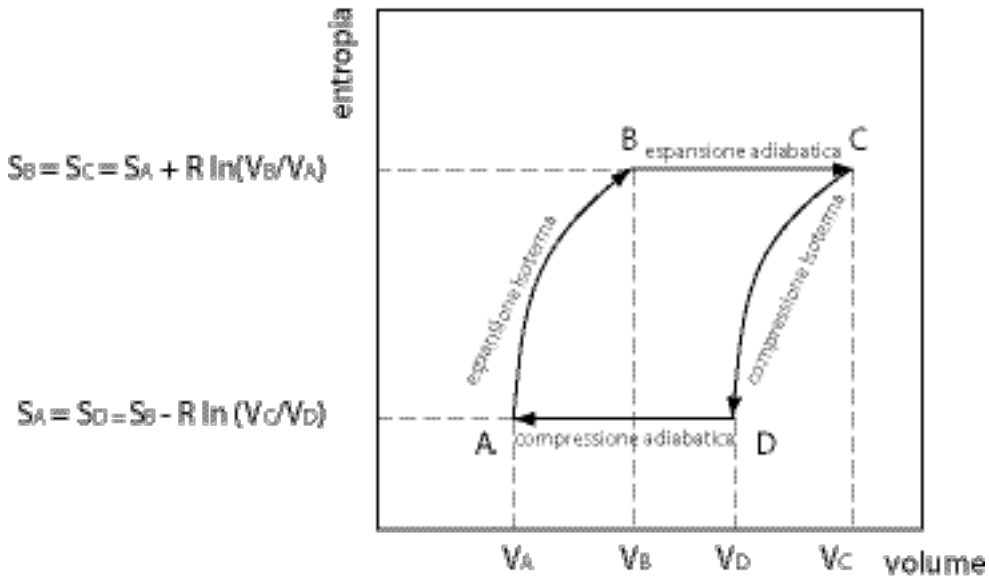

Fig. 32

Notiamo subito che l'entropia non cambia durante le trasformazioni reversibili adiabatiche e dunque deve essere:

$$S_A = S_D \text{ , } S_B = S_C.$$

Calcoliamo l'entropia durante l'espansione isotermica reversibile.

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T_2} = \int \frac{dL}{T_2} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{P}{T_2} dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{R}{V} dV$$

$$S_B - S_A = R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$S_B = S_A + R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Calcoliamo l'entropia durante la compressione isotermica reversibile.

$$S_D - S_C = \int \frac{dQ}{T_1} = \int \frac{dL}{T_1} = \int_{V_C}^{V_D} \frac{P}{T_1} dV = \int_{V_C}^{V_D} \frac{R}{V} dV$$

$$S_D - S_C = R \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$S_D = S_C - R \ln \frac{V_C}{V_D}$$

oppure

$$S_D = S_B - R \ln \frac{V_C}{V_D}$$

Notiamo ancora che dovendo essere $S_A = S_D$ ne consegue:

$$S_A = S_D = S_B - R \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$= S_A + R \ln \frac{V_B}{V_A} - R \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$= S_A + R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \frac{V_D}{V_C} \right)$$

deve dunque essere:

$$\frac{V_B V_D}{V_A V_C} = 1$$

cioe'

$$\frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D}$$

che sappiamo essere vero per le trasformazioni adiabatiche.

Possiamo anche fare le seguenti considerazioni

1) <u>Prima trasformazione (isotermica)</u> $T=T_2$ » $S_B - S_A = R \ln(V_B/V_A)$

oppure $S_B = S_A + \frac{1}{T_2} \int dQ$ cioè $S_B = S_A + \frac{Q_{AB}}{T_2}$

2) <u>Seconda trasformazione (adiabatica)</u> » $S_C = S_B$

3) Terza trasformazione (isotermica) $T=T_1$ » $S_D - S_C = R \ln(V_D/V_C)$

oppure $S_D = S_C + \frac{1}{T_1} \int dQ$ cioè $S_D = S_C + \frac{Q_{CD}}{T_1}$

4) <u>Quarta trasformazione (adiabatica)</u> » $S_A = S_D$

Ricordando l'equazione delle trasformazioni adiabatiche si ricava

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

da cui confrontando la (1) con la (3) si ottiene la seguente importante proprietà:

$$\frac{Q_{AB}}{T_2} = \frac{Q_{CD}}{T_1}$$

che rappresenta il I teorema di Clausius.

E' interessante notare che se le due trasformazioni adiabatiche fossero irreversibili allora si avrebbe:

$$S_C - S_B > 0$$

e

$$S_A - S_D > 0$$

E dunque il ciclo diventerebbe come in Fig. 33.

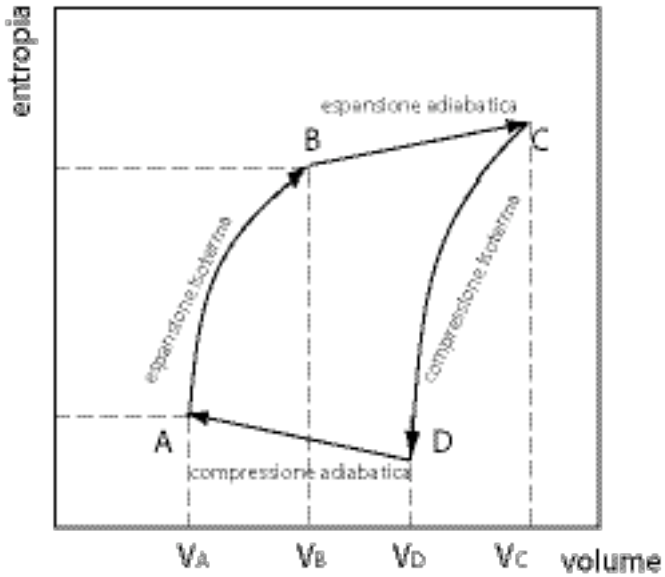

Fig. 33

Possiamo anche rappresentare l'entropia in funzione dell'energia interna U nella Fig. 34.

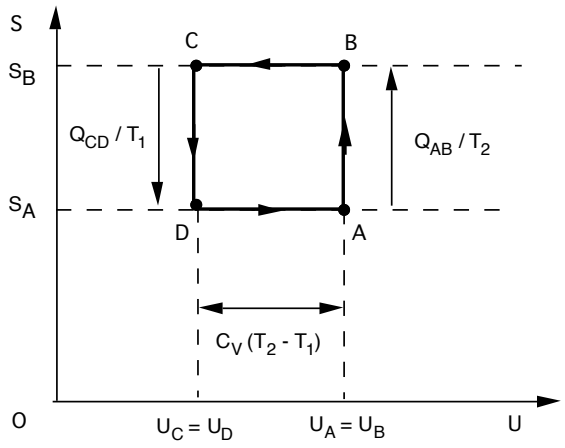

Fig. 34

Possiamo anche rappresentare l'entropia in funzione del tempo nella Fig. 35.

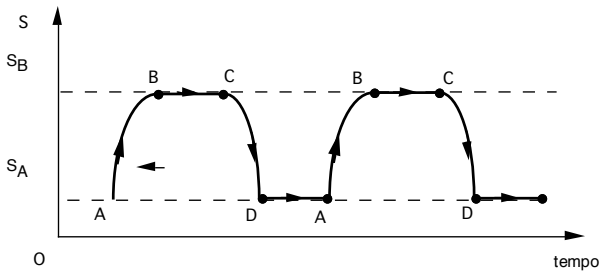

Fig. 41 d

Fig. 35

Si noti che lo stato iniziale è quello ad entropia minore.
La produzione di lavoro (positivo cioè fornito dal sistema) è caratterizzata da un incremento di entropia.

Il "costo" in lavoro (negativo cioè fornito dall'esterno) è caratterizzato da una diminuzione dell'entropia.

30. ENTALPIA.

Consideriamo una trasformazione isobara per cui P=costante.

Allora possiamo scrivere:

$$d(U + PV)=dU+PdV+VdP = dU+PdV = \delta Q$$

L'ultima uguaglianza e' dovuta al 1° principio.
Si definisce entalpia del sistema la funzione di stato:

$$\mathbf{H = U + PV \quad (63)}$$

e quindi:

$$\mathbf{dH = \Delta Q.} \quad \mathbf{(64)}$$

La variazione d'entalpia e' dunque pari alla quantità di calore scambiata tra il sistema e l'esterno durante una trasformazione isobarica.

L'entalpia rappresenta la somma dell'energia interna piu' il lavoro necessario per creare lo spazio V occupato dal sistema.

Poiché il calore molare specifico a pressione costante e' definito come:

$$\Delta C_P = dQ/dT \text{ a pressione costante,}$$

allora la variazione d'entalpia sarà:

$$\mathbf{dH = \Delta C_P\, dT.} \quad \mathbf{(65)}$$

Si noti che se il sistema dissipa calore ($Q < 0$ trasformazioni esotermiche) allora l'entalpia diminuisce e viceversa. Siccome le trasformazioni esotermiche sono favorite rispetto a quelle endotermiche, non richiedendo calore dall'esterno, allora le trasformazioni spontanee avverranno con entalpia decrescente.

$$\mathbf{\Delta H < 0 \text{ per trasformazioni spontanee.}} \quad \mathbf{(66)}$$

31. ENERGIA LIBERA DI UN SISTEMA TERMODINAMICO.

L'energia di un sistema termodinamico che e' disponibile per essere trasformata in lavoro si chiama ***energia libera di Gibbs***, e si definisce:

$$G = H - TS \quad \mathbf{(67)}$$

Dove H e' l'entalpia, T e' la temperatura assoluta e S e' l'entropia.

L'energia libera e' una funzione di stato, essendo la somma di funzioni di stato. In particolare differenziamo l'equazione precedente:

$$dH = dG + TdS + SdT$$

che diviene per una trasformazione isotermica:

$$dH = dG + TdS$$

Ricordiamo che dH rappresenta l'energia totale disponibile come calore.

Inoltre $TdS = dQ$ lungo una trasformazione reversibile e dunque il primo principio si può scrivere:

$$dU = TdS - dL$$

quindi TdS rappresenta l'energia che si può trasformare in calore ma non e' disponibile a trasformarsi in lavoro. Infatti se l'energia TdS e' nulla allora tutta l'energia interna può trasformarsi in lavoro, mentre se TdS e' maggiore di zero allora una parte dell'energia interna sarà spesa per creare quest'energia a spese del lavoro.

Ne consegue che l'energia libera di Gibbs *dG* rappresenta l'energia del sistema che si puo' trasformare in lavoro.

Poiché come abbiamo visto per le trasformazioni spontanee l'entalpia diminuisce (dH<0) mentre l'entropia aumenta (dS>0) ne consegue che spontaneamente l'energia libera deve diminuire (dG<0).

Quindi, per un sistema isolato come l'Universo, l'energia libera, in pratica l'energia disponibile ad essere trasformata in lavoro, deve diminuire.

E' questo un altro modo per interpretare il secondo principio della termodinamica. **Un sistema isolato evolve temporalmente verso gli stati in cui diminuisce la sua attitudine a produrre lavoro.**

32. POTENZIALI TERMODINAMICI.

Si possono definire quattro funzioni di stato note come potenziali termodinamici.

		-TS energia che non può trasformarsi in lavoro
	U ***Energia interna.*** L'energia necessaria per creare un sistema termodinamico.	F=U-TS ***Energia libera di Helmholtz.*** L'energia necessaria per creare un sistema meno l'energia che si può prelevare dall'esterno
+PV lavoro necessario per creare lo spazio che contiene il sistema	H=U+PV ***Entalpia.*** L'energia necessaria per creare un sistema più il lavoro necessario per creare lo spazio che lo contiene	G=U+PV+TS ***Energia libera di Gibbs.*** Energia totale necessaria per creare il sistema più il lavoro necessario per creare lo spazio che lo contiene meno l'energia che si può prelevare dall'esterno.

33. PROBABILITÀ DELLO STATO MACROSCOPICO DI UN SISTEMA COME PRODOTTO DELLE PROBABILITA' DI TUTTI I MICROSTATI: LA DISTRIBUZIONE DI BOLTZMANN.

Consideriamo un sistema composto da N molecole, identiche ma distinguibili, ognuna delle quali abbia una certa posizione $\vec{x}_i$ ed una certa velocità $\vec{v}_i$. Lo spazio a sei dimensioni $(\vec{x},\vec{v})$, di cui tre caratterizzano la

posizione e tre la velocità d'ogni molecola, si chiama spazio delle fasi. Ogni vettore in questo spazio rappresenta un **microstato** dinamico ben definito per una molecola del sistema. Suddividiamo lo spazio delle fasi in n celle infinitesime

$$\begin{cases} \Delta x_i = \left(\vec{x}_i, \vec{x}_i + d\vec{x}_i\right) \\ \Delta v_i = \left(\vec{v}_i, \vec{v}_i + d\vec{v}_i\right) \\ i = 1, \ldots, n \end{cases},$$

allora ogni molecola avra' uno stato dinamico in una cella dello spazio delle fasi. In particolare chiamiamo Δ_i il **microstato** rappresentativo della cella i-esima dello spazio delle fasi. Supponiamo che N_1 molecole scelte a caso tra tutte le N molecole del sistema abbiano uno stato dinamico Δ_1 (abbiano cioè posizione compresa in Δx_1 e velocità compresa in Δv_1). Supponiamo inoltre che le molecole siano identiche ma **distinguibili**. Allora il numero Δ_1 delle combinazioni possibili di N molecole identiche prese N_1 volte è il coefficiente binomiale (come ci dice il calcolo combinatoriale), nell'ipotesi che le probabilità che una molecola cada in una qualsiasi cella dello spazio delle fasi siano tutte uguali.

$$\Delta_1 = \binom{N}{N_1}$$

cioè **(68)**

$$\Delta_1 = \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-N_1+1)}{N_1!}$$

Poiche' ogni combinazione rappresenta un microstato possibile per il sistema, Δ_1 rappresenta in concreto il numero dei possibili microstati per il sistema di N molecole con N_1 molecole nella prima cella dello spazio delle fasi ed è proporzionale alla probabilità che N_1 tra tutte le molecole siano nello stato dinamico Δ_1 , abbiano cioe' uno stato contenuto nella prima cella dello spazio delle fasi.

Si noti che Δ_1 e' massimo quando $N_1 = N/2$, vedasi la figura 36.

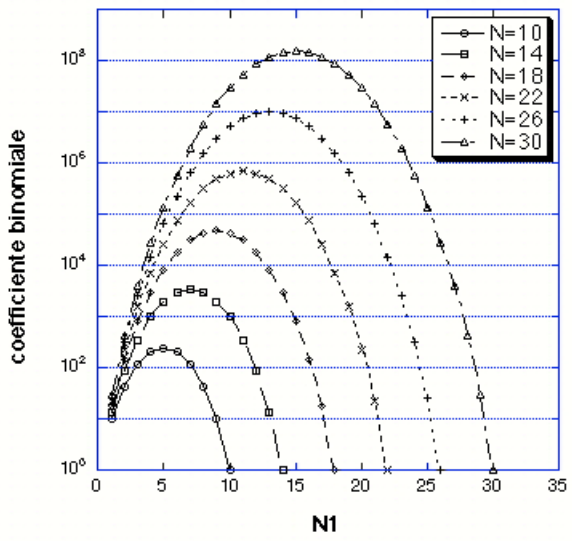

Fig. 36

Supponiamo ora che tra le $N - N_1$ molecole restanti ce ne siano N_2 nello stato Ω_2, allora il numero di microstati con N_2 molecole nello stato Ω_2 è pari alle combinazioni

$$\Omega_2 = \binom{N - N_1}{N_2}$$

cioè

$$\Omega_2 = \frac{(N - N_1)(N - N_1 - 1)\cdots(N - N_1 - N_2 + 1)}{N_2!}$$

In conclusione ripetendo il procedimento per tutte le celle dello spazio delle fasi (vale a dire per tutti i microstati possibili) si ottiene il numero Ω di tutti i microstati dinamici a priori possibili delle N molecole, che e' proporzionale alla probabilità dello stato macroscopico Ω del sistema, tale numero si chiama anche molteplicità. La molteplicità Ω si ottiene moltiplicando tra loro tutti i Ω_i degli stati microscopici $\Omega_1, \Omega_2, \ldots, \Omega_n$,

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \cdots \Omega_n = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_n!} \quad \textbf{(69)}$$

Calcolando il logaritmo dell'eq.(69) si ottiene

$$\ln \Omega = \ln(N!) - \sum_{i=1}^{n} \ln(N_i!) \quad \textbf{(70)}$$

ed essendo per m >> 1 (formula di Stierling)

$$m! \cong \sqrt{2\pi m}\left(\frac{m}{e}\right)^m$$

si ottiene:

$$\ln(m!) \cong \frac{1}{2}\ln(2\pi) + \frac{1}{2}\ln m + m(\ln m - \ln e)$$

$$\ln(m!) \cong m(\ln m - 1)$$

Applicando questa formula all'eq.70 si ottiene

$$\ln \Omega = N(\ln N - 1) - \sum_{i=1}^{n} N_i(\ln N_i - 1) =$$

$$= N(\ln N - 1) - \sum_{i=1}^{n} N_i \ln N_i + \sum_{i=1}^{n} N_i$$

e in conclusione (poichè $\sum_{i=1}^{n} N_i = N$) si ottiene

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_{i=1}^{n} N_i \ln N_i \quad \textbf{(71)}$$

Si vuole calcolare la <u>distribuzione più probabile</u>, vale a dire la distribuzione che corrisponde al maggior numero possibile di stati, con le condizioni

$$\begin{aligned} &\sum N_i = N \quad (\text{conservazione del numero delle melecole}) \\ &\sum N_i w_i = U \quad (\text{conservazione dell'energia totale}) \end{aligned} \quad \textbf{(72)}$$

dove $w_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2$ è l'energia cinetica che possiede ogni molecola che si trova nello stato Ω_i rappresentativo della cella i-esima dello spazio delle fasi. È questo un tipico problema di massimo vincolato che si può risolvere con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange.

Il massimo della funzione Ω si ottiene dalla condizione

$$d\left[\ln \Omega - \alpha\left(\sum N_i - N\right) - \beta\left(\sum N_i w_i - U\right)\right] = 0$$

dove α e β sono moltiplicatori costanti arbitrari, si ottiene cioè

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\left[\ln \Omega - \alpha \sum_{j=1}^{n} N_j - \beta \sum_{j=1}^{n} N_j w_j\right] = 0 \,, (i = 1,...,n)$$

cioè

$$\frac{\partial}{\partial N_i}\left[\ln \Omega - \alpha(N_1 + \cdots + N_i + \cdots N_n) - \beta(N_1 w_1 + \cdots + N_i w_i + \cdots N_n w_n)\right] \quad \textbf{(73)}$$

$$= 0 \,, \quad (i = 1,...,n)$$

Dall'eq. (73) si ottiene sviluppando

$$-\ln N_i - 1 - \alpha - \beta w_i = 0 \quad ,(i = 1, n) \quad \textbf{(74)}$$

da cui

$$N_i = A e^{-\beta w_i} \quad \textbf{(75)}$$

che rappresenta la distribuzione più probabile nota come **distribuzione di Boltzmann**. Calcolando la costante β con la tecnica già usata nel paragrafo sulla distribuzione delle velocità di Maxwell si ottiene

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \textbf{(76)}$$

dove k è la costante di Boltzmann e T è la temperatura assoluta del gas di molecole.

Notiamo qui' per inciso che tale distribuzione dell'energia (eq. 75) e' rigorosamente vera per particelle identiche ma distinguibili, che e' il caso trattato dalla fisica classica. In realtà la meccanica quantistica, cioe' la meccanica dei sistemi microscopici, ha introdotto anche il concetto di particelle indistinguibili. Ovviamente per questi insiemi di particelle il numero di microstati possibili cambia, portando ad una distribuzione diversa dell'energia, che si chiama distribuzione di Bose-Einstein. La proprietà quantistica delle particelle elementari detta "spin" (una sorta di momento angolare intrinseco) assieme ad un famoso principio (il principio di esclusione di Pauli), comporta una statistica ancora diversa che conduce alla distribuzione di Fermi-Dirac per le particelle con spin semidispari (come ad esempio gli elettroni).

34. ENTROPIA E PROBABILITÀ.

I corpi sono composti dall'insieme di un gran numero di particelle (atomi o molecole) tra le quali possono agire forze attrattive o repulsive che dipendono in generale dalle distanze reciproche. Gli atomi o le molecole si muovono nei solidi di moto oscillante attorno a posizioni fisse, nei fluidi invece i moti sono più liberi. In particolare nei liquidi le molecole sono legate da forze attrattive ancora importanti che ne limitano il moto in modo da conservare in generale il volume totale occupato; mentre nei gas le molecole o gli atomi tendono a muoversi liberamente in tutte le direzioni essendo le forze reciproche ormai trascurabili (gas perfetti). Lo stato dinamico di un simile sistema di molecole o di atomi è completamente definito dalla particolare distribuzione dell'energia cinetica tra tutte le particelle, cioè dalla conoscenza del numero di molecole N(w) che hanno una certa energia cinetica w. Si pone dunque il problema di trovare la particolare distribuzione dell'energia N(w) con la probabilità statistica Ω massima e di trovare la dipendenza funzionale tra probabilità ed entropia che a sua volta deve essere massima per lo stato più stabile (cioè più probabile).

L'energia interna di un gas di N molecole con N_i molecole con energia w_i, (i=1,n) (considerando lo spazio delle fasi suddiviso in n celle) è

$$U = \sum_{i=1}^{n} N_i w_i \quad \textbf{(77)}$$

da cui differenziando

$$dU = \sum_{i=1}^{n} w_i \, dN_i + \sum_{i=1}^{n} N_i \, dw_i \quad \textbf{(78)}$$

ma per il teorema dell'energia cinetica

$$\sum_{i=1}^{n} N_i \, dw_i = \beta \, dL \quad \textbf{(79)}$$

essendo dL il lavoro compiuto dalle molecole del gas durante una trasformazione infinitesima. Dunque

$$dU + dL = \sum_{i=1}^{n} w_i \, dN_i$$

e ricordando il primo principio della termodinamica si ricava

$$dQ = \sum_{i=1}^{n} w_i \, dN_i \qquad \textbf{(6.37)} \quad \textbf{(80)}$$

Differenziando l'eq.(71)

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_{i=1}^{n} N_i \ln N_i \quad \textbf{(81)}$$

si ottiene

$$d \ln \Omega = -\sum \left[\ln N_i \, dN_i + N_i \frac{dN_i}{N_i} \right] = -\sum \left(\ln N_i + 1 \right) dN_i$$

e ricordando l'eq.(74)

$$d(\ln \Omega) = \sum \left(\alpha + \beta w_i \right) dN_i = \alpha \sum dN_i + \beta \sum w_i \, dN_i$$

ma essendo

$$\sum dN_i = 0$$

poiché il numero totale delle molecole non cambia, si ottiene

$$d(\ln \Omega) = \beta \sum w_i \, dN_i$$

Ricordando le eq.(76) e (80) si arriva a

$$d(\ln \Omega) = \frac{1}{k T} dQ$$

e poichè $dS = \dfrac{dQ}{T}$, si perviene all'importante relazione

$$S = k \ln \Omega + S_0 \quad \textbf{(82)}$$

che permette d'interpretare l'entropia di un sistema come una grandezza di stato proporzionale, tramite la costante di Boltzman, al logaritmo del numero totale di micro-stati possibili per il sistema, che e' un numero proporzionale alla probabilità dello stato in cui il sistema si trova.

Un modo più semplice, anche se meno potente, per arrivare all'eq.(82) si basa su considerazioni di tipo funzionale. Sia dunque l'entropia una funzione sconosciuta della probabilità

$$S = f(\Omega)$$

Per determinare la forma analitica della funzione f basta osservare che le entropie di due sistemi si sommano

$$S_{12} = S_1 + S_2$$

mentre le probabilità si moltiplicano

$$\Omega_{12} = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

e dunque deve essere

$$f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

La soluzione più generale della precedente equazione funzionale è

$$f(\Omega) = c \ln \Omega$$

dove c è una costante arbitraria. Si ottiene quindi

$$S = c \ln \Omega$$

che coincide con l'eq.(82) pur di assumere che la costante arbitraria coincida con la costante di Boltzmann.

Un altro modo per trovare il legame tra entropia e probabilità e' il seguente.

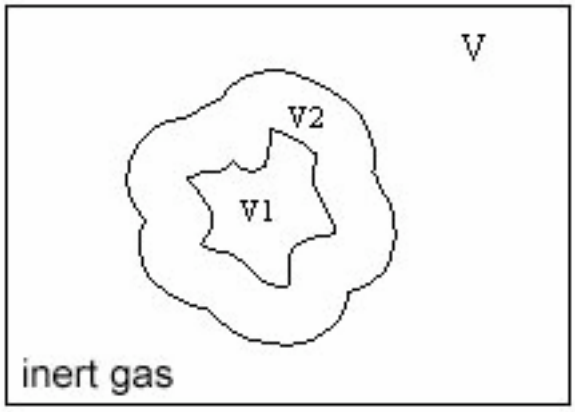

Fig. 37

Consideriamo un gas inerte in un contenitore chiuso di volume V. Assumiamo inoltre che i moti delle molecole che compongono il gas siano casuali ed indipendenti gli uni dagli altri. Calcoliamo allora la probabilità che una molecola in un certo istante sia contenuta in un volume piu' piccolo V_1 contenuto in V. Poiche' la probabilità che una molecola di un tale gas si trovi in un punto qualsiasi del volume V e' uguale per tutti i punti, allora la probabilità che si ritrovi nel volume V1 e' pari al rapporto tra i volumi (casi favorevoli diviso casi totali)

$$\mathbf{p = V_1 / V \quad (83)}$$

Se il gas e' composto da N molecole, allora la probabilità P_1 che tutte le molecole si trovino in V_1 e' pari alla produttoria di p N-volte, essendo le singole probabilità tra loro indipendenti.

$$\mathbf{P_1 = (V_1 / V)^N. \ (6.39) \quad (84)}$$

Supponiamo ora che il gas si espanda isotermicamente sino ad occupare il volume V_2. La probabilità che tutte le molecole siano contenute in V_2 e' allora:

$$\mathbf{P_2 = (V_2 / V)^N. \ (6.40) \quad (85)}$$

Ma la variazione di entropia durante una espansione isotermica e', come abbiamo gia' visto:

$$\Delta S = \Delta R \ln(V_2/V_1) = N\, k \ln(V_2/V_1) = k \ln(V_2/V_1)^N$$

Dalle equazioni (84) e (85) si ottiene:

$$P_2 \ / \ P_1 = (V_2/V_1)^N,$$

e dunque:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln(P_2/P_1) = k \ln P_2 - k \ln P_1.$$

Si conclude che in generale si ha:

$$S = k \ln P$$

Vale a dire che l'entropia di un sistema e' proporzionale al logaritmo della probabilità dello stato in cui il sistema si trova.
I sistemi isolati tendono spontaneamente a raggiungere lo stato piu' stabile e dunque possiamo concludere che l'entropia e' anche una misura della stabilita' del sistema. Ovviamente la stabilita' del sistema e' anche collegata alla probabilità dello stato in cui il sistema si trova.

35. LE ENTROPIE SI SOMMANO.

Consideriamo due sistemi termodinamici, l'uno in uno stato con probabilità p_1 ed entropia $S(p_1) = k \ln(p_1)$, l'altro in uno stato con probabilità p_2 e quindi con entropia $S(p_2) = k \ln(p_2)$. Allora poiché la probabilità p_{12} del sistema composto dai due precedenti e' data dal prodotto delle probabilità singole:

$$p_{12} = p_1 \cdot p_2$$

se ne deduce che l'entropia del sistema totale composto dai due sistemi precedenti e'

$$\mathbf{S_{12} = k \ln(p_{12}) = k \ln(p_1) + k \ln(p_2) = S(p_1) + S(p_2) \quad (86)}$$

Dunque le entropie si sommano.

36. L'ENTROPIA A LIVELLO MICROSCOPICO: ORDINE E DISORDINE.

Sia dato un cristallo composto di N_1 molecole di un certo tipo e da N_2 molecole d'altro tipo. L'entropia del cristallo sarà allora:

$$S = k \ln p$$

Dove p e' il numero di microstati stati possibili per il sistema.
Il numero di microstati e' (vedasi la formula 69 nel caso di due sole celle):

$$p = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

e dunque l'entropia diventa:

$$s = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! \quad N_2!}$$

Ricordando la formula di Stierling:

$$\ln N! = N \ln N - N$$

per N molto grande

si ottiene:

$$S = k\left[N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N}\right] \quad \textbf{(87)}$$

essendo $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2$. Questa formula l'abbiamo ricavata precedentemente per altra via.

Torniamo al concetto di ordine e disordine. E' evidente che un sistema ordinato ha in genere un minor numero di micro-stati a priori possibili rispetto ad un sistema disordinato. Consideriamo ad esempio un cristallo e confrontiamolo con un gas. Gli atomi nel cristallo sono ordinati secondo precise regole definite dalla struttura cristallina o amorfa e dunque non possono occupare tutte le posizioni a priori possibili, mentre quelli in un gas sono disordinati e si possono muovere liberamente (caoticamente) in qualsiasi posizione all'interno del volume occupato dal gas. **Il disordine e' dunque misurabile dal numero di microstati a priori possibili per il sistema termodinamico, infatti maggiore e' tale numero e maggiore e' il disordine**. Se ne conclude che l'entropia di un sistema ordinato sarà generalmente minore dell'entropia di un sistema disordinato. **In questo senso l'entropia e' una misura dell'ordine e del disordine di un sistema termodinamico**.

I sistemi isolati, come l'Universo, tendono dunque per la seconda legge della termodinamica verso il disordine in altre parole verso l'uniformità. C'e' dunque una tendenza naturale ad operare trasformazioni che portino i corpi in condizione di avere a disposizione il maggior numero possibile di microstati disponibili (massimo disordine).

37. TERZA LEGGE DELLA TERMODINAMICA, IL TEOREMA DI NERNST.

L'eq.(82) permette di enunciare la terza legge della termodinamica o teorema di Nernst:

"l'entropia di un cristallo perfettamente puro alla temperatura dello zero assoluto è nulla (S_0=0)".

Infatti, allo zero assoluto tutte le molecole hanno velocità nulla (come si deduce facilmente dall'eq. di Joule-Clausius), allora le n celle dello spazio delle fasi si possono ridurre ad una sola cella che contenga tutto il corpo. In tal caso

$$\Omega = \frac{N!}{N!} = 1$$

e dunque $S = 0$, assumendo la costante $S_0 = 0$.

Il vetro non e' un cristallo perfettamente puro poiché in esso gli atomi sono disordinati. Si dice anche che e' un sistema amorfo. Il terzo principio ci dice che per un corpo amorfo l'entropia non e' nulla alla temperatura dello zero assoluto.

Un modo alternativo di interpretare il terzo principio e' che non e' possibile raffreddare i corpi naturali alla temperatura dello zero assoluto in un tempo finito.

E' interessante ricordare che la temperatura attuale dello spazio vuoto nell'Universo e' molto bassa 2.7 ^{o}K.

Un altro modo per presentare la terza legge della termodinamica e' il seguente. Consideriamo una trasformazione isocora reversibile, per essa si può calcolare la variazione d'entropia nel modo seguente:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{C_V(T)dT}{T}$$

dove ricordiamo che, esclusi i gas perfetti, il calore specifico a volume costante C_V dipende in generale dalla temperatura. Si noti ancora che la divergenza a $T=0$ e' soltanto apparente perché sperimentalmente accade che $C_V \to 0$ per $T \to 0$. Integrando tra lo zero assoluto e la temperatura T si ottiene:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_V(T)dT}{T} \quad \textbf{(88)}$$

Poiché la terza legge dice che $S_0 = 0$, ne consegue che si può assumere la seguente espressione

$$S_T = \int_0^T \frac{C_V(T)dT}{T} \quad \textbf{(89)}$$

come definizione dell'<u>entropia assoluta</u> alla temperatura T.

Consideriamo il seguente esempio in cui e' mostrato il risultato di una misura del calore specifico dell'aria da 100 ^{o}K a 1600 ^{o}K.

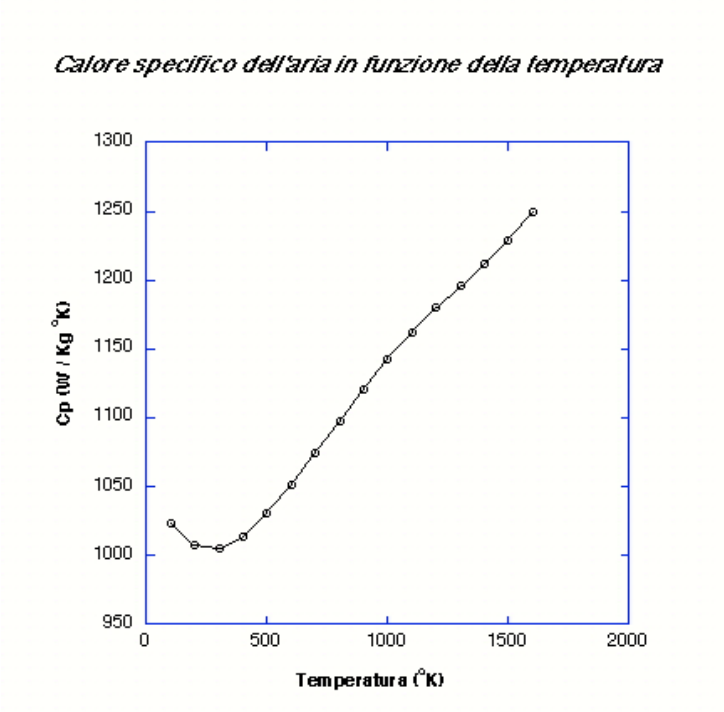

Fig. 38

L'integrale di questa funzione divisa per T e' mostrato nella figura seguente.

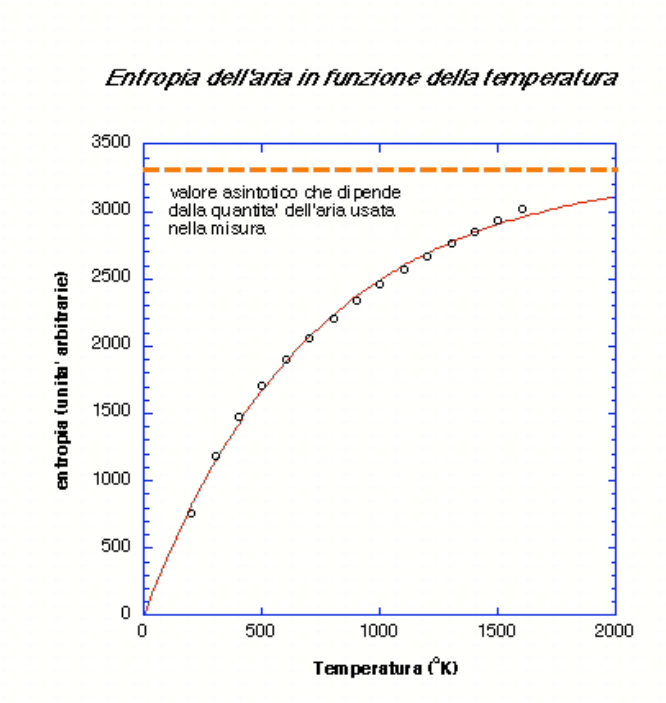

Fig. 39

Si noti che l'entropia cosi' misurata tende ad un valore limite massimo che dipende ovviamente dalla quantità d'aria considerata nella misura.