

S.I.S.

Laboratorio di termodinamica

F. Gliozzi

Lezioni introduttive

1 Breve storia dei concetti di temperatura e calore

L'assimilazione dei concetti di temperatura e calore è stata una conquista particolarmente difficile nella storia della fisica. La distinzione tra questi due concetti è intrinsecamente difficile, non per nulla la storia della termologia è lunga e tormentata e ci volle più di un secolo, tra il '700 l'800, prima che i fisici arrivassero ad una distinzione chiara tra questi concetti.

La definizione operativa di temperatura come quella grandezza fisica che si misura col termometro si deve a Fourier ed è dei primi decenni del XIX secolo, ma la storia del termometro inizia molto prima: l'esperimento di Galileo con il termoscopio a gas risale al 1597. Tra il 1640 e il 1660 comparvero a Firenze i primi termometri a liquido attribuiti da alcuni a Evangelista Torricelli (1608-1647), da altri al granduca Ferdinando II. Erano strumenti molto grossolani, formati da un bulbo sferico e un cannello, in cui era incisa una graduazione arbitraria. Si introduceva poi il liquido (ad es. alcool) a un livello tale che " *il semplice freddo della neve e ghiaccio*" corrispondeva a 20 "gradi", mentre la " *massima attività dei raggi solari eziandio nel cuor dell'estate*" lo faceva dilatare a 80 gradi. Questi termometri fiorentini divennero presto famosi in tutta Europa, ma fu subito chiaro che le temperature indicate variavano da strumento a strumento e non erano confrontabili tra di loro.

Un sostanziale passo in avanti fu fatto nel 1694 con l'introduzione dei punti fissi (cioè dei punti di fusione del ghiaccio e di ebollizione dell'acqua) per la taratura dei termometri, dietro suggerimento di Carlo Renaldini (1615-1688), ma il primo termometro realmente affidabile si deve al tedesco D.G.Fahrenheit (1686-1736), costruttore di apparecchi meteorologici, che utilizzò per

primo il mercurio come liquido termometrico. La scala delle temperature (gradi Fahrenheit) era costruita scegliendo come $0^{\circ}F$ la temperatura di una miscela frigorifera di ghiaccio e sale ammonico e con $96^{\circ}F$ la temperatura del corpo di una persona in salute. Con questa scelta, la temperatura di fusione del ghiaccio corrisponde a $32^{\circ}F$ e quella di ebollizione dell'acqua a $212^{\circ}F$. Il motivo per cui la temperatura di fusione del ghiaccio non fosse usata per la taratura è che lo stesso Fahrenheit aveva osservato il fenomeno di soprafusione dell'acqua, per cui non dava molto credito alla stabilità di questo punto fisso.

Il termometro di Fahrenheit si diffuse rapidamente in Germania, Olanda e Inghilterra, mentre rimaneva pressochè sconosciuto in Italia e in Francia, dove verso il 1730 si diffuse un nuovo termometro di grandi dimensioni ad alcool, dovuto a R.Réaumur (1687-1757) in cui l'intervallo delle temperature tra i due punti fissi era diviso in 80 parti uguali (i gradi Réaumur). La costruzione di tutti questi termometri era basata sul preconcetto che le varie sostanze termometriche usate (acqua, aria, alcool, mercurio, olio di lino, ecc.) subissero una dilatazione uniforme. In una serie di accurati esperimenti il fisico svizzero Jean De Luc, confrontando le temperature di una vasca d'acqua indicate da diversi termometri, ritenuti di alta qualità, mise in evidenza sensibili discordanze che dipendevano sia dalla natura del liquido termometrico sia dai criteri di taratura. Alcune di queste discrepanze si potevano eliminare precisando le condizioni fisiche di taratura (usare acqua pura alla pressione di un'atmosfera etc.), ma si poneva un problema semantico di difficile soluzione: come trovare la sostanza ideale che si dilati uniformemente con la temperatura se la definizione operativa di temperatura dipende proprio dalle misure di questa dilatazione?

Bisognerà attendere fino al 1848 quando Lord Kelvin (1824-1907) darà una nuova definizione operativa di temperatura, indipendente da qualsiasi sostanza termometrica e basata unicamente sul principio di Carnot.

Una volta introdotta la temperatura e del relativo strumento di misura, bisogna ora spianare la strada all'introduzione del concetto di quantità di calore partendo dalla nozione di equilibrio termico: Due corpi a temperatura diversa posti a contatto tendono ad assumere dopo un certo tempo la stessa temperatura. Il corpo che si raffredda si dice che cede una quantità di calore al corpo che si riscalda.

Un semplice modello interpretativo dei fenomeni connessi agli scambi termici che ebbe molto successo e fu molto studiato per quasi due secoli tra il

'700 e l'800 è basato sulla nozione di "calorico".

Fin dall'antichità le teorie sulla natura del calore, pur con numerose variazioni, erano sostanzialmente due: il calore come stato della materia (teoria cinetica) o il calore come sostanza (teoria fluidistica o del calorico).

All'inizio del '700 la teoria cinetica era abbastanza seguita, tanto che Eulero (1707-1785) vinse nel 1738 un concorso bandito dall'Accademia delle Scienze di Parigi con una memoria in cui si sosteneva che " *il calore consiste in un certo moto delle piccole particelle dei corpi*" . Nello stesso anno il suo condiscipolo D.Bernoulli (1700-1782) proponeva la fondamentale ipotesi, confermata 150 anni dopo, che le "particelle" (oggi diremmo molecole) dei gas o "fluidi elastici" sono soggette a un moto veloce in tutte le direzioni, con una velocità che cresce con la temperatura. Con questa sola ipotesi riusciva a ricavare per via teorica la legge di Boyle sulla relazione tra pressione e volume a temperatura costante.

Purtroppo però Bernoulli non poteva avere nessuna idea sulle reali dimensioni delle molecole, per cui la sua teoria cinetica, applicata ad altre situazioni, dava delle predizioni clamorosamente sbagliate; perciò verso la metà del '700 cominciò ad affermarsi la teoria fluidistica del calorico che forniva una descrizione fenomenologica intuitiva e semplice di quasi tutti i fenomeni termici. In base a questa teoria, il calorico (che in origine era identificato col "flogisto" di origine medievale, che era la sostanza di cui era fatto il fuoco ed erano impregnati combustibili) era un fluido che permeava tutti i corpi e il vuoto stesso. Ogni corpo si comporta come una spugna che si imbeve di calorico con l'aumentare della temperatura. Più precisamente il calore Q contenuto in un corpo è proporzionale al volume e alla temperatura t : $Q = cVt$. Nel passare da un corpo all'altro per contatto termico questo fluido non subisce variazioni di quantità . Questo è il principio (in realtà falso) della conservazione della quantità di calore. In base a questo principio si poteva spiegare in maniera semplice la formula delle mescolanze, che risponde alla seguente domanda: Dato un volume V_1 di acqua alla temperatura t_1 e un altro volume V_2 di acqua alla temperatura t_2 , qual'è la temperatura di equilibrio della miscela?

La risposta trovata da G.Richmann (1711-1753) per via sperimentale è:

$$t = \frac{V_1 t_1 + V_2 t_2}{V_1 + V_2} ,$$

che si può ricavare immediatamente per via teorica dal principio di con-

servazione del calorico: La somma del calorico contenuto nei due volumi $cV_1t_1 + cV_2t_2$ deve coincidere con il calorico contenuto nella miscela, che ha volume $V_1 + V_2$, quindi si può scrivere:

$$c(V_1 + V_2)t = cV_1t_1 + cV_2t_2 \quad ,$$

che è appunto la formula delle mescolanze. Si può estendere questa formula a fluidi diversi dall'acqua e utilizzarla anche per trovare la temperatura di equilibrio di due corpi di natura diversa, purchè si scelga opportunamente la costante di proporzionalità c in dipendenza dalla natura del corpo. In termini moderni cV non è altro che la capacità termica e c il calore specifico.

Il principio di conservazione del calorico fu messo in crisi dal fisico inglese J.Black (1728-1799) nel 1757 con il seguente fondamentale esperimento: A una massa di ghiaccio a $32^\circ F$ (temperatura del ghiaccio fondente) aggiunse una eguale massa d'acqua a temperature t crescenti, sino ad ottenere la fusione completa del ghiaccio. Trovò $t = 172^\circ F$ ($\sim 78^\circ C$), ossia, come oggi diremmo, il calore di fusione del ghiaccio è circa 79 calorie per grado centigrado. Ma il risultato smentiva il principio fondamentale su cui si fondava la teoria del calorico: la conservazione della quantità di calore nei fenomeni termici. Nell'esperimento l'acqua calda cedeva al ghiaccio calore, ma questo spariva, non si trovava più come aumento della temperatura del ghiaccio e perciò non era rivelabile col termometro. Come fare rientrare questo fenomeno nella teoria del calorico? Black introdusse, per saldare il conto, il concetto di "calore nascosto" o "calore latente": durante la fusione una parte di calore si fisserebbe sulle molecole del corpo e non sarebbe più rivelabile dal termometro, il quale misurerebbe solo il "calore libero".

Nonostante queste difficoltà interpretative della teoria del calorico, che la rendevano di fatto meno semplice, questa era sostenuta dai maggiori scienziati dell'epoca come Cavendish, Volta e Lavoisier, e non è affatto vero, come si trova in qualche testo inglese, che la teoria fluidistica fu messa in crisi dagli esperimenti eseguiti nel 1798 a Monaco di Baviera dall'avventuriero americano B.Thompson (poi conte di Rumford). Egli faceva ruotare sul fondo di una canna di cannone immersa nell'acqua una trivella che per attrito faceva addirittura bollire l'acqua: l'interpretazione della teoria del calorico era che nello sbriciolamento del metallo prodotto dall'attrito si liberava il calorico rimasto latente. Anche il raffreddamento nell'espansione adiabatica dei gas, scoperto da Dalton nel 1802 e ripetuto più accuratamente nel 1807 da Gay-Lussac e poi nel 1845 da Joule (a cui viene ora comunemente attribuito) era

di difficile interpretazione nella teoria del calorico che diventava un modello sempre più complicato. D'altra parte la teoria alternativa, quella cinetica, non aveva ancora sviluppato delle predizioni quantitative paragonabili a quelle della teoria del calorico, che rimase la teoria più in voga per tutta la prima metà dell'800.

Verso il 1840 cominciò a svilupparsi un movimento anticalorico tra i fisici della nuova generazione, estranei agli ambienti universitari e quindi meno legati alla tradizione, che sfociò nella formulazione del primo principio della termodinamica, enunciato quasi contemporaneamente da undici giovani scienziati di cui i più noti furono Mayer, Joule, Colding, Mohr e Séguin. Ed è interessante osservare che la crisi della teoria del calorico non fu accompagnata da una rivalutazione della teoria cinetica, ma si limitava ad affermare che il calore si può trasformare in lavoro con un ben determinato coefficiente di trasformazione. In altri termini, i fondatori della *termodinamica dei principi* si disinteressarono inizialmente della natura del calore, anzi alcuni di questi pionieri della termodinamica moderna deducevano il primo principio da considerazioni metafisiche. Ad esempio Mayer invocava il principio *ex nihilo nihil fit*. La crisi del calorico non ebbe cause immediate, come la scoperta di effetti nuovi, inconciliabili con i postulati universalmente accettati, ma fu lo sbocco di un malessere che serpeggiava da parecchio tempo all'interno della teoria, che aveva dovuto ricorrere a troppe ipotesi di comodo per riuscire ad interpretare i fatti nuovi che via via si scoprivano.

2 La teoria cinetica dei gas

Credo che anche in una trattazione elementare di termologia non si possa prescindere dall'utilizzare, almeno in parte, il modello microscopico fornito dalla teoria cinetica dei gas. In effetti non c'è libro di testo del biennio o del triennio che non faccia almeno qualche riferimento a questo modello.

Vediamo dunque a grandi linee come è formulato questo modello e quali sono i suoi pregi e i suoi limiti. Nella formulazione di Bernoulli le molecole di un gas contenute in un recipiente cubico di spigolo L sono punti materiali che rimbalzano elasticamente contro le pareti. Cominciamo con il considerare una particella che si muova di moto rettilineo uniforme con una velocità v_x perpendicolare a una coppia di pareti del cubo. Ad ogni urto contro la parete

la velocità cambia segno

$$v_x \rightarrow -v_x$$

e la molecola cede una quantità di moto $2mv_x$ alla parete. Il tempo speso dalla molecola tra due urti successivi contro la stessa parete è $2\frac{L}{v_x}$, perciò la variazione di quantità di moto nell'unità di tempo è data da

$$m \frac{\Delta v_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2\frac{L}{v_x}} = m \frac{v_x^2}{L} ,$$

e questa coincide con la forza F esercitata sulla parete dalle singole molecole.

La pressione è la forza media esercitata da tutte le molecole sull'unità di superficie. Una generica molecola avrà una velocità \vec{v} con componente diversa da zero lungo i tre assi, ma in media non c'è nessuna direzione privilegiata. Poichè $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, si ha che il valore medio è $\overline{v_x^2} = \frac{v^2}{3}$.

Se N è il numero di molecole contenuto nel recipiente, la pressione P è

$$P = \frac{N \overline{F}}{L^2} = \frac{m N \overline{v^2}}{3 V} . \quad (1)$$

Questa è la formula chiave della teoria cinetica dei gas che consente di legare le proprietà microscopiche del sistema alle osservabili termiche. Vediamo schematicamente le principali conseguenze. Innanzi tutto, poichè l'energia meccanica totale del gas, che va identificata con l'energia interna U , è data da

$$U = \frac{1}{2} m N \overline{v^2} \quad (2)$$

possiamo riscrivere la formula precedente nella forma:

$$PV = \frac{2}{3} U .$$

Inoltre, confrontando l'equazione della teoria cinetica con la 2^a legge di Gay-Lussac sulla variazione termica della pressione a volume costante $P = P_0 \frac{T}{T_0}$, dove T è la temperatura assoluta, si ricava la proporzionalità tra velocità quadratica media e temperatura assoluta che conviene scrivere nella forma

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \kappa T \quad (3)$$

che inserita nella (1) dà l'equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = nRT \quad , \quad (4)$$

R è la costante dei gas perfetti, $\kappa = 1.38 \times 10^{-16}$ *erg/grado* è la costante di Boltzmann, che è definita dal rapporto $\kappa = \frac{R}{N_A}$, dove N_A è il numero di Avogadro (=numero di molecole contenute in una mole di gas = 6.022×10^{23}) e n è il numero di moli.

Uno dei grandi pregi della teoria cinetica è quello di dare una interpretazione semplice e profonda del significato della temperatura assoluta in termini di energia meccanica media e l'unica spiegazione chiara e convincente dell'esistenza dello zero assoluto nella scala delle temperature e infine una derivazione semplice dall'equazione di stato dei gas perfetti.

A proposito di quest'ultima equazione sarà bene sottolineare che essa è un modello ideale che descrive il comportamento dei gas reali per valori molto bassi della densità (gas rarefatti) e per temperature molto elevate, in cui l'approssimazione delle molecole come particelle puntiformi che rimbalzano sulle pareti del recipiente senza interazioni reciproche è valida.

Il fatto che una teoria così semplice e così profonda dei fenomeni termici abbia impiegato più di un secolo e mezzo per affermarsi (infatti solo nella seconda metà del 1800 fu presa in seria considerazione e sviluppata principalmente per opera di Maxwell e Boltzmann) è che non era assolutamente in grado di spiegare i fenomeni di trasmissione e propagazione del calore: se le molecole rimbalzano elasticamente contro le pareti del recipiente non possono scambiare energia con l'ambiente circostante: come fanno a "conoscere" la temperatura del recipiente per regolare di conseguenza la loro velocità media?

La soluzione a questo problema fu il riconoscimento che le molecole hanno in realtà dimensioni piccole ma finite (dell'ordine di un milionesimo di metro: $10^{-9}m$) e che quindi possono urtarsi tra di loro e contro le molecole della parete, scambiandosi così l'"informazione" sulla temperatura del sistema.

Verso la fine del 1800 la teoria cinetica fu estesa anche ai solidi. Un solido si può descrivere, in maniera schematica, come un reticolo cristallino in cui gli atomi costituenti oscillano attorno alle loro posizioni di equilibrio che sono i nodi del reticolo. Con buona approssimazione la forza di richiamo si può descrivere come una forza elastica per cui ogni atomo si comporta come un

oscillatore armonico¹: l'energia meccanica E_i dell'atomo i -esimo atomo è la somma della sua energia cinetica e di quella potenziale

$$E_i = \frac{1}{2}mv_i^2 + \frac{1}{2}k(\bar{x}_i - \bar{x}_i^o)^2 \quad ,$$

dove \bar{x}_i^o è la posizione di equilibrio. Ad ogni oscillazione l'energia di ogni atomo si trasforma da cinetica a potenziale e viceversa, quindi, mediando su tutti gli atomi, tutta l'energia meccanica sarà divisa a metà tra queste due forme di energia meccanica. Indicando al solito con \bar{v}^2 la velocità quadratica media, l'energia interna del sistema formato da un cristallo con N molecole si può scrivere nella forma

$$U = E_1 + E_2 + \dots + E_N = N m \bar{v}^2 \quad . \quad (5)$$

Dal confronto delle equazioni (2) e (5) si può osservare che l'energia interna di un solido cristallino è il doppio di quella di un gas perfetto composto delle stesse molecole e con la stessa velocità quadratica media. Supponendo che anche nei solidi valga la relazione (3) tra \bar{v}^2 e T si può riscrivere la U nella forma

$$U = 3n RT$$

dove al solito n denota il numero di moli e R è la costante dei gas perfetti. Dal punto di vista sperimentale questa formula è molto ben verificata a temperatura ambiente. A temperature molto basse ci sono delle deviazioni importanti, la cui scoperta, all'inizio del '900, fu uno dei motivi principali che condussero, attraverso un fondamentale contributo di Einstein nel 1905, all'introduzione della fisica dei quanti.

E' noto che la propagazione del calore avviene attraverso tre principali meccanismi: la diffusione o conduzione, che può avvenire in tutti i corpi solidi, liquidi o gassosi, la convezione, che avviene nei fluidi, e l'irraggiamento, che può avvenire tra tutti i corpi, ma che è l'unico responsabile dello scambio del calore tra sistemi nel vuoto (ad es. il riscaldamento della terra da parte del sole). La teoria del moto browniano che esponiamo nel prossimo capitolo descrive il meccanismo microscopico che è alla base del fenomeno della diffusione.

¹In realtà questi oscillatori armonici sono accoppiati, perché la posizione di ogni atomo influisce sulla posizione dei suoi vicini, ma in una trattazione elementare conviene trascurare questo fatto e considerare il moto di ogni atomo indipendente dagli altri, come si è già supposto nel gas perfetto

3 La termodinamica dei principi

È oggi impensabile un approccio alla termodinamica che non faccia riferimento al modello microscopico e in particolare alla teoria cinetica dei gas, ma è anche vero che la formulazione macroscopica della termodinamica ha un suo valore intrinseco, perché, senza usare nessun modello interpretativo (che, si sa, è sempre un pò fuorviante per il fatto che è una semplificazione della realtà), sviluppa le conseguenze logiche di alcuni fatti sperimentali, assunti come postulati della teoria. In questo senso questa formulazione, detta "termodinamica dei principi" ha lo stesso fascino e un rigore talvolta paragonabile a quello della geometria di Euclide.

Vediamo per sommi capi lo schema logico proposto per la prima volta da Clausius nel 1856, che a partire dai concetti di sistema termodinamico e stato di equilibrio porta alla definizione di entropia. Dopo aver definito un sistema termodinamico come un qualsiasi sistema fisico studiato dal punto di vista degli scambi di calore e di lavoro, e stato di equilibrio come stato in cui evolve un sistema isolato dopo un congruo lasso di tempo, caratterizzato dal fatto che le grandezze fisiche che lo descrivono non dipendono (più) dal tempo, si passa a definire i sistemi omogenei (come i fluidi) i cui stati di equilibrio sono caratterizzati da valori costanti della pressione e del volume. Queste grandezze sono funzioni di stato: dipendono dallo stato del sistema e non dal modo in cui questo stato è stato raggiunto.

Introdotta il concetto di trasformazione termodinamica (reversibile e non) si può subito far vedere che il lavoro compiuto da un sistema non è una funzione di stato, come non lo è il calore assorbito, facendo qualche esempio di diverse trasformazioni nel piano P, V che congiungono gli stessi stati di equilibrio. Nella termodinamica dei principi la temperatura è definita in maniera assiomatica con il cosiddetto *principio 0*: " Per ogni sistema termodinamico esiste una funzione di stato, chiamata temperatura. Condizione necessaria perchè si abbia equilibrio termico fra due sistemi o due parti dello stesso sistema è che siano uguali tra loro le temperature"

Si può ora enunciare il *primo principio della termodinamica*, che esprime la conservazione dell'energia di ogni sistema fisico: "La variazione di energia di un sistema termodinamico durante una sua trasformazione deve eguagliare l'energia che il sistema assorbe o cede agli altri sistemi con cui entra in contatto".

Naturalmente per dare un significato preciso a questa affermazione bisogna

specificare che cosa si intende per energia di un sistema, e qui si è grandemente facilitati se si è già introdotto il concetto di energia interna U come somma delle energie meccaniche (= cinetica + potenziale) dei suoi costituenti microscopici. Si arriva così a scrivere il I principio nella forma standard

$$U_B - U_A \equiv \Delta U = Q - L$$

che si può ad esempio utilizzare per interpretare l'esperimento di Joule che fornisce l'equivalente meccanico del calore.

Un'utile illustrazione del I principio è la sua applicazione al gas perfetto. Supponiamo per semplicità che il sistema in esame contenga una mole di gas, per cui l'equazione di stato è $PV = RT$. Dalla teoria cinetica dei gas si è visto che U è proporzionale alla temperatura assoluta: $U = cT^2$. E' facile verificare che c coincide col calore specifico molare a volume costante. Infatti il I principio per una trasformazione isocora ($\Delta V = 0$) diventa

$$\Delta U = c\Delta T = \Delta Q \quad ,$$

quindi

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = c_V \quad .$$

Consideriamo ora una trasformazione isobara ($\Delta P = 0$). Dall'equazione di stato si ha $\Delta V = \frac{R\Delta T}{P}$, quindi il I principio dà

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = c_V\Delta T + R\Delta T = (c_V + R)\Delta T$$

da cui si evince che il calore specifico a pressione costante è dato da $c_P = c_V + R$.

Infine per una trasformazione adiabatica ($\Delta Q = 0$) si ha

$$0 = \Delta U + P\Delta V = c_V\Delta T + RT\frac{\Delta V}{V}$$

ossia

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{\Delta V}{V} \quad .$$

²Nella termodinamica dei principi il fatto che nei gas perfetti U sia solo funzione di T si ottiene dall'espansione adiabatica senza lavoro esterno di un gas (l'esperienza di Gay-Lussac e Joule a cui si è già accennato). Se il gas è rarefatto (dunque ben descritto da un gas perfetto), non avviene nessuna variazione apprezzabile della temperatura.

Per andare oltre occorre avere qualche nozione di calcolo differenziale e integrale. Si può allora scrivere $\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V}$ da cui integrando si ha $TV^{\frac{R}{c_V}} = \text{cost}$ da cui, utilizzando nuovamente l'equazione di stato, si ottiene la forma delle trasformazioni adiabatiche nel piano PV :

$$PV^\gamma = \text{costante}, \quad \gamma = \frac{c_P}{c_V}.$$

Queste derivazioni come si è visto richiedono delle nozioni di calcolo integrale che di solito lo studente non ha ancora, per cui si è costretti a citare questa formula senza spiegazioni, nonostante abbia un ruolo fondamentale nella realizzazione del ciclo di Carnot.

Vedremo che con l'approccio probabilistico si riesce ad ottenere la forma delle adiabatiche in modo elementare.

Veniamo ora alla formulazione del II principio della termodinamica.

Quasi tutti i libri di testo riportano i due postulati di Clausius e Kelvin e ne dimostrano l'equivalenza:

- Postulato di Clausius: non è possibile effettuare una trasformazione il cui solo effetto sia il passaggio di calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.
- Postulato di Kelvin: non è possibile effettuare una trasformazione il cui solo effetto sia la trasformazione in lavoro di una quantità di calore estratto da una sola sorgente a temperatura costante.

Il postulato di lord Kelvin è meno intuitivamente evidente di quello di Clausius, ma è più utile nelle successive applicazioni. Nel postulato di Kelvin è evidente l'asimmetria tra i termini lavoro e quantità di calore: se scambiamo tra loro questi due termini otteniamo un processo possibile. In questo senso il postulato di Kelvin mette in luce la natura di energia degradata del calore.

Nel postulato di Clausius si suppone di aver già introdotto una scala delle temperature, ma si è già visto che l'introduzione di una *scala empirica* delle temperature attraverso un termometro solleva delle ambiguità. Si può muovere un primo passo verso una *scala termodinamica* delle temperature, indipendente cioè da ogni termometro, stabilendo che se in due sistemi A e B messi a contatto termico fra loro il calore fluisce da A a B , allora A ha una temperatura superiore a B , e il postulato di Clausius si può riformulare,

senza nessun riferimento esplicito alla misura della temperatura dicendo che “se il calore fluisce dal sistema A al sistema B , non esiste nessuna trasformazione il cui unico effetto sia il trasferimento di calore da B ad A ”. Questo suggerisce una terza formulazione che mette più in evidenza la relazione tra il II principio e le trasformazioni irreversibili spontanee: ”Non è possibile effettuare una trasformazione il cui solo effetto sia quello di invertire la tendenza spontanea che ha ogni sistema di evolvere verso uno stato di equilibrio”.

3.1 La macchina di Carnot

Uno strumento indispensabile per esplorare le conseguenze del II principio è il ciclo di Carnot, che si può introdurre osservando che se è impossibile per il postulato di Kelvin estrarre lavoro da una sola sorgente, per estrarlo ci vogliono almeno due sorgenti a due temperature diverse³ t_1 e $t_2 > t_1$, ed è facile concludere che una trasformazione ciclica (o ciclo) che scambia calore con queste due sorgenti non può che essere fatta da due isoterme collegate da due adiabatice. E' anche semplice descrivere il bilancio energetico di un qualunque sistema termodinamico M che compie tale ciclo, detto macchina di Carnot (v. fig. 1a).

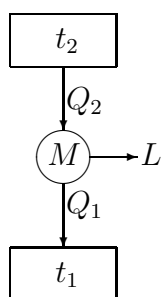


fig. 1a

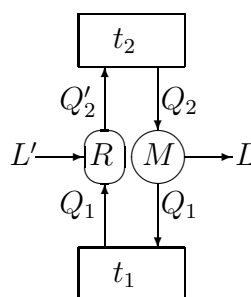


fig. 1b

La macchina M assorbe una certa quantità di calore Q_2 dal termostato a temperatura più alta t_2 e ne cede una quantità Q_1 a quello a temperatura più bassa t_1 . La differenza viene trasformata in lavoro $L = Q_2 - Q_1$. Il rendimento η della macchina termica M è il rapporto tra il lavoro fornito e

³in questa sezione usiamo come scala delle temperature una qualunque scala empirica basata su un termometro a liquido termometrico non specificato

il calore assorbito dal termostato più caldo:

$$\eta \equiv \frac{L}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} .$$

Naturalmente $Q_1 > 0$, cioè il sistema M cede effettivamente calore al termostato a temperatura più fredda, altrimenti, se $Q_1 \leq 0$, mettendo a contatto per un certo tempo i due termostati è immediato realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sarebbe la trasformazione in lavoro della quantità di calore Q_2 preso da un' unica sorgente , in violazione del postulato di Kelvin, perciò

$$\eta < 1 . \quad (6)$$

Questa è una nuova versione del II principio, che cronologicamente è stata la prima ed ha preceduto persino la formulazione del I principio. Infatti è del 1824 la pubblicazione del rivoluzionario libretto di Sadi Carnot (1796-1832) dal titolo “*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*” in cui si mostrava che dall'impossibilità di realizzare il moto perpetuo il rendimento di una macchina termica è necessariamente minore di uno. Carnot, come la maggior parte degli scienziati del suo tempo, era un fluidista convinto⁴ , e otteneva questi risultati assimilando, con un'immagine molto efficace e intuitiva, il passaggio del calore dalla sorgente più calda a quella più fredda attraverso una macchina termica alla caduta dell'acqua da un livello più alto a uno più basso attraverso le pale di un mulino.

Una conseguenza importante del II principio è il teorema di Carnot, che stabilisce che il rendimento η_Q di una macchina termica qualsiasi è sempre minore o uguale a quello (η_R) di una macchina reversibile (cioè che compie solo trasformazioni reversibili) che lavora tra le stesse temperature, e quest'ultimo dipende solo dalle temperature delle sorgenti, cioè

$$\eta_Q \leq \eta_R = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} , \quad (7)$$

⁴In seguito egli si convertì alla teoria meccanica del calore come risulta dal seguente brano trovato tra i suoi manoscritti:” Il calore non è altra cosa che la forza motrice, o, piuttosto, il movimento che ha cambiato forma. Dovunque c'è distruzione di potenza motrice vi è, nel medesimo tempo, produzione di calore, precisamente proporzionale alla quantità di potenza motrice distrutta”.

dove il segno di uguaglianza vale solo per le macchine reversibili. La dimostrazione di questo teorema è elementare e molto istruttiva: si accoppia alle stesse sorgenti una macchina reversibile R che compie un ciclo in senso inverso (v. fig.1b): a spese di un certo lavoro esterno L' assorbe dal termostato alla temperatura più bassa la stessa quantità di calore Q_1 ceduta dalla macchina M e cede una quantità Q'_2 al termostato più caldo. Dopo un ciclo complessivo del sistema $M + R$, l'unico risultato della trasformazione è la trasformazione in lavoro $L - L'$ di una certa quantità di calore $Q_2 - Q'_2$ estratto da un'unica sorgente, dunque per non violare il postulato di Kelvin deve essere $Q_2 - Q'_2 \leq 0$, ossia

$$\frac{Q_1}{Q_2} - \frac{Q_1}{Q'_2} = \eta_R - \eta_M \geq 0 \quad ,$$

come vuole la prima parte dell'enunciato del teorema di Carnot. Se entrambe le macchine sono reversibili si può invertire il ciclo e quindi anche il senso della disuguaglianza precedente, quindi $\eta_R = \eta_M$: il rendimento delle macchine termiche reversibili che lavorano tra due sorgenti di calore è sempre lo stesso e non può che dipendere dalle temperature delle sorgenti; quindi si può porre

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2) \quad , \quad (8)$$

dove $f(t_1, t_2)$ è una funzione universale delle temperature dei termostati (cioè è la stessa per tutte le macchine reversibili). Questo completa l'enunciato del teorema di Carnot.

3.2 La scala termodinamica assoluta delle temperature

Consideriamo due macchine di Carnot reversibili R_1 e R_2 che lavorino rispettivamente tra le temperature t_1 e t_0 e t_2 e t_0 con $t_2 > t_1$. Si avrà

$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(t_1, t_0) \quad , \quad \frac{Q'_2}{Q'_0} = f(t_2, t_0) \quad .$$

Possiamo calibrare la seconda macchina e il senso di percorrenza del ciclo in modo che $Q_0 = Q'_0$ e che la quantità di calore Q'_0 assorbita coincida con quella ceduta dalla prima macchina, per cui il ciclo combinato delle due macchine

$R_1 + R_2$ è un normale ciclo di Carnot tra t_2 e t_1 . Dunque, poiché $\frac{Q_2 Q_0}{Q_0 Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$, si ha l'equazione funzionale

$$f(t_2, t_1) = \frac{f(t_2, t_0)}{f(t_1, t_0)} .$$

Il valore di t_0 nella discussione precedente è arbitrario e chiaramente $f(t_2, t_1)$ non può dipendere da t_0 . Ponendo $f(t_a, t_b) = \vartheta(t_a)/\vartheta(t_b)$ si ottiene la soluzione generale dell'equazione funzionale precedente, perciò

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_2, t_1) = \frac{\vartheta(t_2)}{\vartheta(t_1)} . \quad (9)$$

Poichè per t abbiamo scelto una scala empirica qualunque (misurandola ad esempio con un termometro con un dato liquido termometrico), non si può ricavare la forma analitica di $\vartheta(t)$. Possiamo però scegliere direttamente ϑ come misura della temperatura. C'è ancora una grande arbitrarietà, perché in base all'eq. (9) è definita a meno di una costante moltiplicativa. Scegliamo allora per convenzione che l'intervallo tra i due punti fissi dell'acqua sia pari a 100 gradi. La scala così definita è la *scala termodinamica assoluta delle temperature*. E' facile ora mostrare che essa coincide con la temperatura assoluta definita dal termometro a gas perfetto.

3.3 Ciclo di Carnot a gas perfetto

Nei gas perfetti l'energia interna è solo funzione della temperatura (vedi §2), dunque per il I principio, la quantità di calore scambiata con il termostato coincide con il lavoro fatto (espansione) o subito (compressione):

$$Q = L ,$$

mentre lungo le adiabatiche ovviamente $Q = 0$. Il lavoro fatto per una espansione isoterma con un piccolo incremento di volume ΔV si può scrivere, grazie all'equazione di stato, nella forma

$$P\Delta V = nRT \frac{\Delta V}{V} .$$

Quindi, integrando, il lavoro fatto da un'espansione dal volume V_A a V_B è

$$L_{AB} = nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A} .$$

È utile a questo punto osservare che nel piano $\log V, \log P$ (cioè nel piano P, V in scala doppiamente logaritmica), le isoterme $PV = cost$ e le adiabatiche $PV^\gamma = cost$ formano rispettivamente due fasci di rette parallele e quindi un ciclo di Carnot è rappresentato da un parallelogramma $ABCD$. Poichè i lati opposti sono uguali $\log \frac{V_B}{V_A} = \log \frac{V_D}{V_C}$, quindi il rapporto delle quantità di calore scambiate $Q_2 = L_{AB}$ e $Q_1 = L_{CD}$ con i termostati durante un ciclo è

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad (10)$$

che coincide con il risultato ottenuto nell' eq.(9) con la scala termodinamica assoluta. In conclusione il rendimento di una macchina di Carnot reversibile è

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (11)$$

In base al teorema di Carnot, in un ciclo qualunque (reversibile o no) l'eq.(10) viene rimpiazzata dalla disuguaglianza

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_2}{T_1}, \quad (12)$$

dove al solito il segno di uguale vale solo per i cicli reversibili.

3.4 L'entropia

Nelle formule precedenti Q_1 e Q_2 sono entrambi positivi, nonostante il primo rappresenti il calore ceduto e e il secondo quello assorbito dal sistema M . Se adottiamo ora la convenzione di attribuire il segno positivo al calore assorbito e il segno negativo quello ceduto da M , possiamo riformulare il teorema di Carnot asserendo che per ogni trasformazione ciclica di un qualsiasi sistema termodinamico che scambia calore con due sole sorgenti vale la disuguaglianza

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad (13)$$

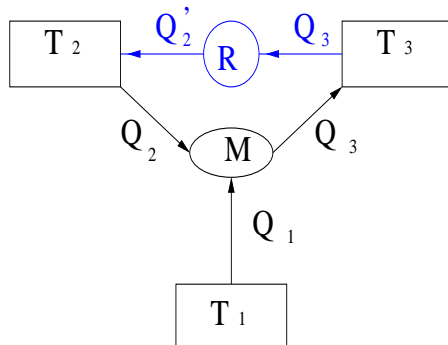
dove il segno di uguale vale per i cicli reversibili. Similmente, per una macchina M che scambia calore con l'esterno a tre diverse temperature T_1, T_2, T_3 , si ha, per ogni ciclo,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0.$$

Infatti, se per assurdo valesse l'identità opposta

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} > 0 \quad (?) \quad (14)$$

accoppiando M con una macchina di Carnot reversibile R tra le due temperature T_2 e T_3 , e calibrata in modo che assorba tutta la quantità di calore Q_3 che M cede a alla temperatura T_3 ,



poichè per R vale l'uguaglianza $\frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$, si avrebbe per la macchina $M + R$ un ciclo di Carnot in cui $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2 - Q_2'}{T_2} > 0$, che è in contraddizione con la (13), quindi l'eq.(14) è falsa.

Allora per induzione si può subito concludere che un sistema che è soggetto a una trasformazione ciclica con scambio di calore con diverse sorgenti a varie temperature T_1, T_2, \dots, T_n soddisfa la seguente *disuguaglianza di Clausius*

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0 ,$$

dove al solito il segno di eguale vale per le trasformazioni reversibili. Si può ora applicare un argomento già usato in meccanica per dimostrare che il lavoro fatto da un campo di forze conservative non dipende dalla traiettoria, ma solo dal suo punto iniziale e finale: per fissare le idee scegliamo nel piano P, V due trasformazioni reversibili arbitrarie a e b che congiungono gli stati A e B (v. fig. 2a). Poichè il contributo della quantità $\sum_i \frac{Q_i}{T_i}$ al ciclo reversibile $a - b$ è nullo, si ha che il contributo delle trasformazioni reversibili da A a B dipende solo dagli stati iniziali e finali, il che consente quindi di definire l'entropia S come una nuova funzione di stato:

$$S(B) - S(A) = \sum_a \frac{Q_a}{T_a} = \sum_b \frac{Q_b}{T_b} ,$$

dove \sum_a e \sum_b indicano rispettivamente i contributi delle trasformazioni a e b . Come l'energia interna, l'entropia, in questo approccio, è definita a meno di una costante additiva. Vedremo che nell'approccio probabilistico questa costante può essere fissata in modo naturale.

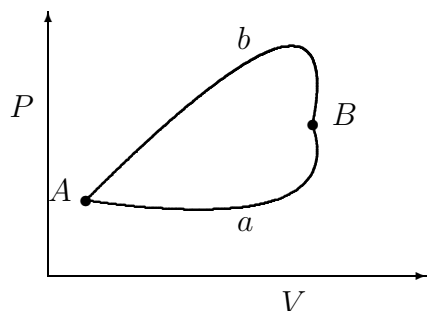


fig. 2a

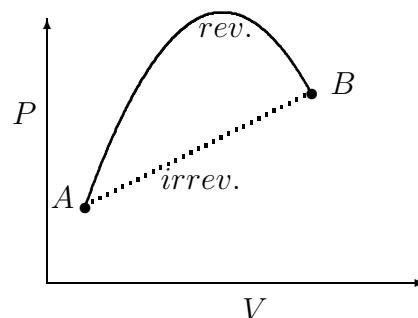


fig.2b

Vediamo ora le principali proprietà dell'entropia. Al pari dell'energia,

- S è una grandezza estensiva: L'entropia S di un sistema formato da due parti in equilibrio di entropie S_1 e S_2 è la somma $S = S_1 + S_2$.

Più in generale, una grandezza si dice estensiva quando è proporzionale al volume; viceversa una grandezza che è indipendente dal volume si dice intensiva (esempi tipici sono la pressione e la temperatura).

Utilizzando l'entropia, il primo principio si può riscrivere nella forma

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \quad , \quad (15)$$

e, considerando trasformazioni isocore ($\Delta V = 0$) si vede che, dal fatto che la temperatura è positiva,

- S è una funzione monotona crescente dell'energia.

Supponiamo ora di andare da A a B con una trasformazione irreversibile e di tornare poi nello stato iniziale A con una trasformazione reversibile (v. fig. 2b). La disuguaglianza di Clausius consente allora di scrivere

$$\sum_{irrev.} \frac{Q_i}{T_i} + S(A) - S(B) \leq 0 \quad ,$$

quindi $S(B) - S(A) \geq \sum_{irrev.} \frac{Q_i}{T_i}$. Se in particolare il sistema è isolato, allora $Q_i = 0$ e l'ultima relazione descrive la proprietà più importante dell'entropia:

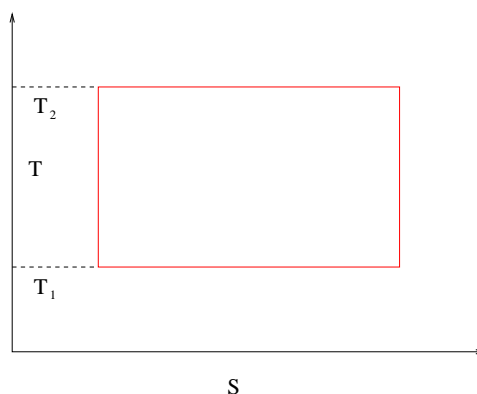
- se un sistema isolato subisce delle trasformazioni irreversibili spontanee senza scambio di calore con l'esterno l'entropia tende a crescere:

$$S(B) \geq S(A) \quad ,$$

dunque l'entropia è massima quando il sistema raggiunge l'equilibrio.

È chiaro che questi concetti sono intrinsecamente difficili per studenti che non hanno ancora sufficienti conoscenze del calcolo integrale. Vedremo che l'approccio probabilistico fornirà un punto di vista più comprensibile e più utile.

Esercizio: Disegnare il ciclo di Carnot nel piano S, T e ricavare la relazione $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ in maniera elementare senza ricorrere al calcolo integrale.



4 Moto browniano

Un effetto diretto prodotto dall'urto delle molecole di un fluido è osservabile nel *moto browniano*. Questo moto deriva il suo nome dal botanico inglese R. Brown (1773-1858) che nel 1828 descrisse il moto apparentemente casuale di piccoli corpuscoli (nel caso specifico grani di polline) in sospensione nell'acqua: si osserva facilmente anche con un modesto microscopio un moto vivacissimo irregolare senza posa: un moto perpetuo nel senso letterale della parola. Anche Spallanzani aveva osservato questo fenomeno e lo aveva attribuito ai fenomeni della vita. Verso la seconda metà del 1800 si stabilì che il movimento di ogni particella in sospensione è assolutamente indipendente dalle particelle vicine, che si verifica allo stesso modo quali che siano le precauzioni prese per assicurare l'equilibrio meccanico e termico del liquido

in sospensione e che non influisce sul fenomeno la natura delle particelle in sospensione, ma solamente la loro massa, risultando più vivace il moto delle particelle più piccole.

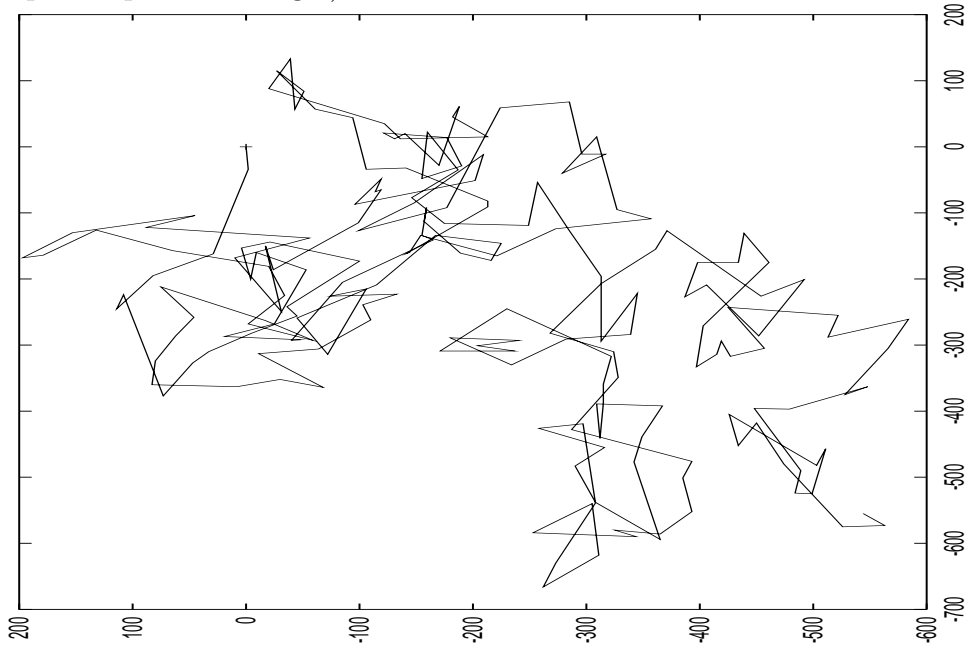
Grazie ai lavori di Wiener (1863), Ramsey (1876) e soprattutto Gouy (1888) risultò evidente che questo moto è dovuto al bombardamento più o meno casuale delle "particelle browniane" ossia le particelle di ogni sospensione colloidale da parte delle molecole del fluido. Accettata questa interpretazione, il moto di agitazione termica dei fluidi, postulato dalla teoria cinetica, veniva definitivamente provato al di là di ogni dubbio.

Fin dai primi studi sul moto browniano s'era tentato di definire una velocità media dei granelli in sospensione, ma si ottenevano risultati contraddittori, perché la traiettoria di una particella browniana è così complicata che è impossibile seguirne il moto.

Si deve a Einstein (1905) la prima chiara interpretazione teorica di questo fenomeno, basata sul concetto di cammino casuale (o random walk). Egli si convinse della vanità di continuare ad inseguire la velocità media e prese come parametro caratteristico lo *spostamento*, cioè il segmento che congiunge il punto di partenza dal punto di arrivo della particella nel tempo considerato. Egli ebbe anche la felicissima idea di applicare al moto browniano (come già aveva fatto Maxwell per ottenere la legge di distribuzione delle velocità delle molecole di un gas) il postulato che il moto browniano è perfettamente casuale. Ammesso questo postulato Einstein giunse facilmente alla conclusione che le sospensioni di granelli finissimi o *emulsioni* diffondono come le soluzioni, con un coefficiente di diffusione ben determinato, che dipende dalla temperatura della soluzione, dal raggio delle particelle browniane, dalla viscosità del fluido e dal numero di Avogadro N_A . In altri termini, le particelle browniane in sospensione si comportano esattamente come le molecole di un gas. Ne viene che, se si sanno valutare tutte le altre grandezze, si può misurare N . Effettivamente nel 1908 J. Perrin, ottenne una misura abbastanza precisa di N applicando la formula altimetrica di Laplace (cioè la variazione di densità di un gas in funzione dell'altezza prodotta dalla gravità) ad una emulsione di grani microscopici di mastice.

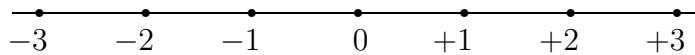
Il concetto di cammino casuale permette di dare una descrizione di una classe molto generale di fenomeni irreversibili, quali la diffusione di un gas in un altro, la propagazione del calore per conduzione e la diffusione di un fluido miscibile in un altro (come la propagazione di un profumo in un ambiente, la diffusione di un inquinante in un lago, acqua dolce in acqua salata ecc.).

Supponiamo di osservare una particella browniana al microscopio in un lasso di tempo $0 \leq t \leq T$ e supponiamo di registrarne ad intervalli regolari $0 < t_1 < t_2 \dots < t_N = T$, $\tau = t_{i+1} - t_i$ la posizione $\vec{x}(t_1), \vec{x}(t_2) \dots \vec{x}(t_N)$. (un esempio è riportato in fig.1)



La caratteristica principale di questa sequenza di posizioni è che non è in alcun modo prevedibile né riproducibile: non possiamo estrarre dallo studio di questa sequenza nessuna predizione deterministica, ma solo qualche considerazione probabilistica se la sequenza è sufficientemente lunga. Questa sequenza di posizioni è un esempio di processo stocastico e la variabile $\vec{x}(t)$ è detta variabile aleatoria o stocastica. Vedremo che lo studio di questo processo permetterà di stabilire delle relazioni profonde tra la natura irreversibile di questo fenomeno, i fenomeni di diffusione e viscosità e il meccanismo della fluttuazione molecolare.

Come drastica idealizzazione del moto browniano, consideriamo un reticolo unidimensionale i cui nodi sono etichettati da un numero intero relativo progressivo:



Supponiamo che all'istante iniziale $t = 0$ la particella browniana (o random walk) si trovi nell'origine: $x(0) = 0$. Un cammino casuale si costruisce con la seguente regola (basata ad esempio sul lancio di una moneta): se all'istante n il cammino si trova nel nodo $x(n)$, all'istante successivo $n + 1$ salta con eguale probabilità o nel primo nodo a destra o nel primo nodo a sinistra

La sequenza di numeri positivi o negativi

$$x(0), x(1), x(2) \dots$$

descrive un random walk unidimensionale. Questo processo stocastico si dice Markoviano perché la posizione x_i all'istante t_i non dipende da tutta la storia precedente, ma solo dalla posizione all'istante t_{i-1} . Introduciamo ora una *variabile aleatoria* $S = \pm 1$ (che si può realizzare ad esempio con il lancio di una moneta: “testa” $\leftrightarrow +1$ “croce” $\leftrightarrow -1$) che caratterizza ad ogni passo lo spostamento a destra o a sinistra. La proprietà fondamentale di una variabile aleatoria è che il valore che assume ad ogni passo (ad ogni lancio della moneta) non è predittibile e il valor medio su un numero infinito di passi è ovviamente $\bar{S} = 0$. Utilizzando questa variabile il processo Markoviano si può scrivere esplicitamente nella forma

$$x(n + 1) = x(n) + S \quad . \quad (16)$$

Si ha, poichè $S^2 = 1$,

$$\overline{x(n + 1)^2} = \overline{x(n)^2} + 2 \overline{x(n)} \bar{S} + 1 \quad ,$$

ma il valore medio \bar{S} della variabile aleatoria S è 0, dunque

$$\overline{x(n + 1)^2} = \overline{x(n)^2} + 1 \quad ,$$

da cui per ricorrenza si otterrà $\overline{x(1)^2} = 1$, $\overline{x(2)^2} = 2, \dots$ $\overline{x(n)^2} = n$. Quindi la distanza quadratica media dall'origine dei cammini casuali di n passi è

$$d(n) = \sqrt{\overline{x(n)^2}} = \sqrt{n} \quad ; \quad (17)$$

il numero di passi n è una misura del tempo trascorso: possiamo porre $t = \tau n$, dove τ è il tempo trascorso tra un passo e l'altro. Analogamente

possiamo, per maggiore generalità scegliere il passo del reticolo uguale a un numero reale positivo a anzichè all'unità. Si ottiene così

$$d(t) = \sqrt{\frac{a^2}{\tau} t} \quad ,$$

che è la proprietà fondamentale dell'evoluzione temporale delle distanze medie nel moto browniano, nota come legge della radice quadrata. E' interessante osservare che questa legge continua a valere pur cambiando legge di generazione del moto casuale, o passando a reticoli in più dimensioni o ancora formulando i cammini casuali nel continuo. Cambia solo la costante di proporzionalità tra lo scarto quadratico medio e il tempo e si suole scrivere:

$$\overline{r^2(t)} = 2d D t \quad , \quad (18)$$

dove $r(t)$ denota la distanza dall'origine di un cammino casuale al tempo t in uno spazio euclideo in d dimensioni, con la condizione iniziale $r(0) = 0$; la costante D è detta *coefficiente di diffusione* per una ragione che sarà chiara tra poco.

Torniamo all'esempio unidimensionale allo studio dove, si ha $D = \frac{a^2}{2\tau} = \frac{1}{2}$.

Il random walk dopo n passi si sarà spostato n_+ volte in direzione positiva e $n_- = n - n_+$ volte in posizione negativa, per cui occuperà il nodo di coordinate $x = n_+ - n_-$. Il numero di cammini casuali lunghi n passi sono 2^n . Ci sono tanti cammini casuali differenti di lunghezza n che raggiungono il sito x a partire dal sito 0 quante sono le maniere diverse $\{S_1, S_2, \dots\}$ di disporre n_+ segni + tra n_- segni -. Per esempio i cammini lunghi 3 passi sono 8 e sono divisi in 4 classi, a seconda del punto finale raggiunto ($8=1+3+3+1$):

$$\begin{array}{ccccccc}
 -3 & -2 & -1 & 0 & +1 & +2 & +3 \\
 \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\
 \{---\} & & \{- - +\} & & \{+ + -\} & & \{+++ \} \\
 & & \{- + -\} & & \{+ - +\} & & \\
 & & \{+ - -\} & & \{- + +\} & &
 \end{array}$$

E' facile convincersi con qualche esempio come questo che il numero di cammini che in n passi raggiungono il punto $x = 2n_+ - n$ è dato dal coefficiente binomiale

$$\frac{n!}{n_+!n_-!} = \binom{n}{n_+}$$

e che quindi la corrispondente probabilità è

$$p(x, n) = \frac{1}{2^n} \binom{n}{n_+} . \quad (19)$$

Supponendo che al tempo $t = 0$ ci sia un gran numero $N \gg n$ di cammini casuali in $x(0) = 0$, l'eq.(19) descrive la distribuzione dei cammini casuali al tempo $t = \tau n$. Questa distribuzione si può utilizzare per descrivere ad es. la propagazione del calore in una sbarra conduttrice: i cammini casuali rappresentano la propagazione delle eccitazioni termiche.

Si può fare un semplice esperimento numerico in classe per verificare in modo grossolano l'eq.(19): ogni studente della classe rappresenta un possibile cammino casuale: con una successione di $n = 10$ lanci conta il numero n_+ di volte in cui sorteggia testa (quindi $n_- = n - n_+$ croce). A questo punto si contano quanti cammini casuali sono rimasti nell'origine (5 teste e 5 croci), quanti si siano spostati di un passo a destra (6 teste e 4 croci) ecc. e si può costruire un istogramma con in ascissa la posizione lungo la sbarra e in ordinata il numero di cammini (che rappresentano le possibili traiettorie delle eccitazioni termiche che si trasmettono le molecole del metallo oscillando attorno alle loro posizioni di equilibrio). Si ottiene una curva che per un numero sufficientemente grande di cammini ha la tipica forma a campana della curva di Gauss. (Se il numero di studenti è piccolo (10-15) conviene ripetere più volte il lancio di monete in modo da migliorare la statistica ed evitare grosse fluttuazioni). Si può anche studiare l'evoluzione nel tempo di questa curva a campana facendo una nuova successione di 20 lanci, cosicchè ogni studente rappresenta ora un cammino casuale lungo venti passi. Si osserverà un caratteristico abbassamento della curva che riproduce, a parte le forti fluttuazioni, la legge di diffusione del calore lungo la sbarra. Ma quanto sono grosse queste fluttuazioni? cerchiamo di valutarne l'entità misurando il valor medio della posizione finale dei cammini dopo n passi.

Consideriamo un numero N di misure $x_1, x_2 \dots x_N$ di una grandezza fisica x . La stima della media è $\bar{x}_N = \sum_{i=1}^N x_i / N$ questa quantità tende valore esatto per $N \rightarrow \infty$ $\lim_{N \rightarrow \infty} \bar{x}_N = \bar{x}$. La grandezza fisica che misura le fluttuazioni rispetto alla media è la varianza:

$$\text{var } x = \overline{(x - \bar{x})^2}$$

si può dimostrare che l'errore standard nella stima \bar{x}_N della media vera \bar{x} è $\sigma = \sqrt{\text{var } x / N}$ il che significa, come è noto, che c'è una probabilità

$p = 0.68 \dots$ che la media vera sia contenuta nell'intervallo $\bar{x}_N \pm \sigma$. Nel nostro caso specifico, se x è la distanza dall'origine di un cammino casuale lungo n passi si ha, per ragioni di simmetria, $\bar{x} = 0$ e inoltre, utilizzando la (17), $\text{var } x = n$, perciò $\sigma = \sqrt{\frac{n}{N}}$

E' importante notare che la descrizione della propagazione del calore con i cammini casuali è molto di più di un' analogia superficiale: se scegliamo n e x molto grandi rispetto al passo reticolare (che rappresenta in qualche modo una grandezza microscopica, ad es. la distanza intermolecolare) si puo' usare la formula asintotica di Stirling : $n! \sim \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$ e si ottiene abbastanza facilmente⁵, per $n \gg x$

$$p(t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} . \quad (20)$$

Si verifica facilmente che questa è la soluzione dell'equazione differenziale $\frac{\partial u(t,x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(t,x)}{\partial x^2}$ che descrive ad es. la propagazione lungo una sbarra conduttrice della temperatura u con le condizioni iniziali date da $u(0, x) = \lim_{t \rightarrow 0} p(t, x)$. In più dimensioni essa diventa

$$\frac{\partial p(t, \vec{x})}{\partial t} = D \Delta p(t, \vec{x}) , \quad (21)$$

dove Δ è il Laplaciano. La (21) e' una ben nota equazione differenziale nota come *equazione di propagazione del calore* usata in fisica per descrivere sia la propagazione del calore (in questo caso $p(t, \vec{x})$ e' la temperatura nel punto \vec{x} all'istante t) o la diffusione di una sospensione o di un fluido miscibile in un altro (es. fumo o gas nell'aria, acqua salata in acqua dolce ecc.) e allora $p(t, \vec{x})$ e' la concentrazione di un fluido nell'altro e D e' il coefficiente di diffusione. Quindi il fenomeno della diffusione e' ben descritto, a livello microscopico, dal modello dei cammini casuali.

La diffusione è un tipico fenomeno irreversibile, conseguenza di una situazione di non equilibrio termico: nella propagazione del calore lungo la sbarra (simulata dal moto browniano unidimensionale) la temperatura non è costante e il fenomeno di diffusione tende a fare evolvere il sistema verso una situazione di equilibrio. Discuteremo in seguito l'origine microscopica di questa irreversibilità.

⁵la normalizzazione è scelta in modo che per ogni t si abbia $\int p(t, x) dx = 1$, come richiesto per una probabilità

4.1 Teoria di Langevin del moto browniano

La teoria del random walk ha il difetto di non essere direttamente derivata dalle leggi della meccanica. Vediamo ora di trovare una base dinamica per tale teoria.

Consideriamo una particella browniana di massa M soggetta al bombardamento delle molecole del fluido in cui e' immersa. L'equazione del moto $M \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}(t)$ puo' essere scritta, secondo Langevin, nella forma seguente

$$M \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{v}}{B} + \vec{F}(t) \quad \{\text{equazione di Langevin}\}$$

dove $-\frac{\vec{v}}{B}$ rappresenta la forza di attrito dovuta alla viscosita' del fluido (B e' la mobilita' della particella), mentre $\vec{F}(t)$ e' una forza rapidamente variabile che descrive la forza istantanea generata dall'urto delle molecole, la cui media per grandi intervalli temporali e' zero. La media sull'insieme statistico delle particelle browniane implica allora $\overline{\vec{F}(t)} = 0$, percio'

$$M \frac{d\overline{\vec{v}}}{dt} = -\frac{1}{B} \overline{\vec{v}}$$

$$\Rightarrow \overline{\vec{v}(t)} = \overline{\vec{v}(0)} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

dove $\tau = BM$ e' il *tempo di rilassamento*. Nella diffusione di un gas in un altro, τ si puo' identificare col tempo medio trascorso tra un urto e l'altro delle molecole del gas che si sta diffondendo. Per $t \gg \tau$ la velocita' iniziale, per effetto della viscosita', si riduce in media a 0. Moltiplichiamo ora l'eq. di Langevin scalarmente per il raggio vettore $\vec{r}(t)$ che descrive la posizione della particella browniana all'istante t , con la condizione iniziale $\vec{r}(0) = 0$. Tenuto conto che $\vec{r} \cdot \vec{v} = \frac{1}{2} \frac{dr^2}{dt}$ e che $\vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d^2r^2}{dt^2} - v^2$ e $\overline{\vec{r} \cdot \vec{F}(t)} = 0$ (per il fatto che \vec{F} e' una variabile aleatoria a media 0) si ha

$$\vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\vec{r} \cdot \vec{v}}{\tau} + \frac{\vec{r} \cdot \vec{F}(t)}{M}$$

cioe'

$$\frac{1}{2} \frac{d^2r^2}{dt^2} - v^2 = -\frac{1}{2\tau} \frac{dr^2}{dt} + \frac{r \cdot \vec{F}}{M}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \overline{r^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \overline{r^2} = 2\overline{v^2}$$

Se il sistema ha raggiunto l'equilibrio termico, possiamo utilizzare l'espressione (3) dell'energia interna data dalla teoria cinetica per ottenere

$\overline{v^2} = \frac{3\kappa T}{M}$ e l'equazione precedente diventa una semplice eq. differenziale lineare del II ordine. la soluzione in cui la posizione e la velocità iniziali sono nulli e' data da

$$\overline{r^2} = \frac{6\kappa T}{M} \tau^2 \left(\frac{t}{\tau} - (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \right)$$

per $t \ll \tau$ si ha $\overline{r^2} \simeq \frac{3\kappa T}{M} t^2 = \overline{v^2} t^2$, che e' compatibile con le eq. reversibili della meccanica che prevedono $r = vt$. Per $t \gg \tau$ si ha $\overline{r^2} \simeq 6B\kappa T t$, come nel moto browniano. Confrontando questa equazione con l'eq.(18) si ha

$D = B\kappa T$ (Relazione di Einstein)

Nel caso della diffusione di un gas, si puo' esprimere il tempo di rilassamento τ mediante il libero cammino medio λ (=distanza media percorsa tra due urti) utilizzando l'ovvia relazione $\lambda = \tau \overline{v}$. Utilizzando le relazioni precedenti si puo' riscrivere la relazione di Einstein nella forma

$$D = \lambda \sqrt{\frac{\kappa T}{3M}} . \tag{22}$$

Ecco un semplice esperimento che consente di valutare il rapporto dei coefficienti di diffusione di due gas reali.

Si prenda un tubo di vetro del diametro di un cm e di lunghezza L da 40 a 60 cm. Dopo aver disposto il tubo di vetro in posizione perfettamente orizzontale (perché?) Si chiudano contemporaneamente i due estremi con due batuffoli di cotone imbevuti rispettivamente di ammoniaca (NH_3) e acido cloridrico (HCl). I due gas si diffondono con due coefficienti di diffusione diversi D_1 e D_2 e la rispettiva concentrazione al tempo t è data dalle funzioni $n_1(t, x) = N p(t, x)$ e $n_2(t, x) = p(t, x - L)$, dove $p(t, x)$ è la funzione definita nell'eq.(20) (con gli ovvie modifiche per i coefficienti dei due gas) e N è il numero di molecole contenute nel tubo di una data specie di gas (perché si usa lo stesso N per i due gas?). Quando le molecole dei due gas si incontrano danno origine al cloruro di ammonio (NH_4Cl) che è allo stato solido alla

temperatura ambiente e si deposita sulla parete del tubo dando origine ad una zona anulare biancastra a una distanza L_1 dal bordo con il batuffolo di ammoniaca (e quindi a una distanza $L_2 = L - L_1$ dall'altro). La zona di massima concentrazione di sale ammonico si avra' per

$$n_1(t, L_1) = n_2(t, L_1)$$

(perché?). Prendendo il logaritmo di ambo i membri si vede che, per intervalli di tempo sufficientemente grandi (quando il deposito è visibile questa condizione è soddisfatta), L_1 non dipende da t e si ha

$$\frac{L_1^2}{L_2^2} = \frac{D_1}{D_2}$$

Dunque dalla misura di L_1 si ottiene il rapporto cercato. Utilizzando i pesi molecolari delle due sostanze ($M_{NH_3} = 17$ u a e $M_{HCl} = 36.5$ u a) si può anche valutare il rapporto dei cammini liberi medi dei due gas, utilizzando la (22).

5 Termodinamica statistica

Gli stati macroscopici della materia sono determinati dalle proprietà e dal moto dei loro costituenti microscopici: molecole, atomi, elettroni, ecc. Il moto di questi costituenti è descritto dalle equazioni della meccanica. Essendo il numero dei costituenti estremamente elevato (tipicamente dell'ordine di 10^{23}) il legame tra le leggi della meccanica dei costituenti e le proprietà del sistema macroscopico non è immediato. L'approccio statistico alla termodinamica descrive il collegamento tra le proprietà microscopiche dei costituenti e le proprietà termodinamiche del sistema macroscopico. Poichè il numero dei costituenti è estremamente elevato, non è possibile ottenere una descrizione meccanica completa del sistema basata sulle soluzioni esplicite delle equazioni del moto che descrivono i componenti microscopici. Si usano invece le leggi e i metodi del calcolo delle probabilità e della statistica

Consideriamo un sistema macroscopico isolato caratterizzato da N costituenti microscopici, un volume V e un'energia totale E . Fissati questi valori, si dice che è individuato un "macrostat" del sistema. A livello microscopico ci sono moltissimi stati distinti, detti "microstati" che corrispondono

allo stesso macrostato. Per esempio, se il sistema si può descrivere come l'unione di molecole non interagenti (come nel caso del gas perfetto), l'energia totale E è la somma dell'energia delle molecole costituenti. In particolare per il gas perfetto si avrà

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m v_j^2 ,$$

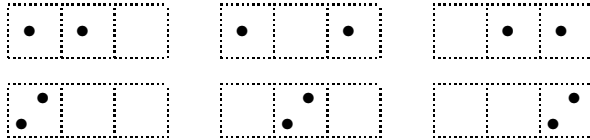
Un microstato è individuato una volta assegnati i valori delle coordinate e delle velocità di tutte le N molecole che lo compongono. Fissati i valori delle grandezze termodinamiche -quindi fissato il macrostato- il sistema può trovarsi a un dato istante t in uno qualsiasi dei suoi microstati accessibili (cioè i microstati che competono a questo macrostato) . Col passare del tempo il sistema passa in continuazione da un macrostato ad un altro. Sotto ipotesi molto generali si dimostra la proprietà di *quasi-ergodicità*: la traiettoria temporale di qualunque microstato passa o sfiora tutti gli altri microstati accessibili. Questo suggerisce di considerare, ad un dato istante t , non l'effettivo microstato in cui il sistema si trova, ma un gran numero di sistemi macroscopici identici e nelle stesse condizioni termodinamiche quali copie mentali dell'unico sistema realmente esistente. Queste copie mentali si trovano ognuna in uno dei microstati compatibili con le suddette condizioni . È ragionevole aspettarsi che in condizioni di equilibrio il comportamento medio di questa collezione di sistemi detta "ensemble" (o insieme) statistico di Gibbs coincida con il comportamento mediato nel tempo dell'intero sistema in esame. Questo punto di vista è alla base della "Ensemble theory" cioè la teoria degli insiemi di Gibbs, che è lo schema moderno in cui si inquadra tutta la termodinamica statistica dell'equilibrio. L'ensemble di microstati di un sistema isolato è detto ensemble microcanonico, e la derivazione delle proprietà termodinamiche del sistema utilizzando questo ensemble è detto formalismo microcanonico.

Per quanto dal punto di vista concettuale questo approccio non sia particolarmente semplice e richieda una certa capacità di astrazione e di ragionamento per analogia, d'altro canto non richiede nessun particolare bagaglio di conoscenze matematiche. In particolare la nozione di numero di microstati che competono a un dato macrostato, che è la grandezza fondamentale di questo formalismo, può essere compresa senza molte difficoltà .

Consideriamo dunque un sistema isolato in uno stato (o macrostato) di

equilibrio termico caratterizzato da un valore V del volume, dal numero di molecole N , e dall'energia interna E . A questo macrostato competono moltissimi possibili microstati e indichiamo con $\Omega(E, V, N)$ il loro numero.

Prima di entrare nella discussione del calcolo di Ω conviene fare subito qualche esempio particolarmente semplice utilizzando come modello di un gas una scatola divisa in molte cellette dove possono trovarsi delle palline (cioè le molecole). Il numero di combinazioni in cui si possono sistemare le palline rappresenta il numero di microstati a volume (= numero di cellette) e densità $D = \frac{N}{V}$ fissa (in questi esempi combinatori l'energia non viene considerata). Vediamo in particolare il caso con $V = 3$ celle e $N = 2$ molecole (perciò $D = \frac{2}{3} \frac{\text{palline}}{\text{celle}}$). L'elenco dei microstati possibili è in questo caso molto semplice e può essere portato a termine da studenti di ogni livello:



Dunque $\Omega(V = 3, N = 2) = 6$ se ognuna delle configurazioni viene contata con molteplicità 1. In realtà nelle prime tre, dato che le palline sono distinguibili tra loro, possiamo scambiare le palline che occupano celle diverse, dunque $\Omega(V = 3, N = 2) = 9$ ⁶.

Con qualche altro esempio di questo tipo è facile rendersi conto che se Ω_1 è il numero di microstati del sistema S_1 e Ω_2 quello del sistema S_2 , il numero che compete al sistema composto è il prodotto $\Omega_1\Omega_2$.

Si può a questo punto cominciare a discutere il comportamento di due sistemi a contatto. Naturalmente in questi sistemi combinatori in cui l'energia non è rappresentata non è possibile descrivere l'equilibrio termico dal punto di vista di scambio energetico, ma è già possibile, e credo estremamente illuminante, descrivere in questo linguaggio il comportamento di due sistemi a contatto che possono variare il loro volume relativo: inizialmente poniamo a contatto due "recipienti" uno di volume $V = 1$ contenente 1 molecola e l'altro $V = 5N = 2$. La linea verticale più spessa denota una parete divisoria mobile tra i due recipienti. Si ha lo schema seguente:

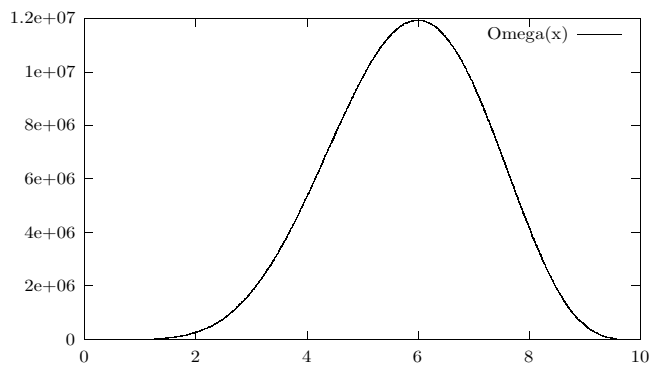
⁶Se le palline fossero davvero delle molecole, esse sarebbero indistinguibili ed il valore 6 sarebbe quello giusto. E' noto che il principio di indistinguibilità di particelle identiche ha un ruolo importante in meccanica quantistica.

	$\Omega_{12} = \Omega_1\Omega_2$
	$5^2 \times 1 = 25$
	$4^2 \times 2 = 32$
	$3^2 \times 3 = 27$
	$2^2 \times 4 = 16$
	$1 \times 5 = 5$

Quindi la partizione dei due volumi a cui compete un maggior numero di microstati, cioè quella più probabile, è quella in cui la densità nei due recipienti è la stessa, quindi, ricordando che in un gas perfetto la legge di Boyle afferma che la pressione a temperatura costante è proporzionale alla densità, si ha uno stato di equilibrio quando la pressione nei due sistemi è la stessa. Con un semplice calcolo è facile generalizzare l'esempio precedente e rendersi conto che la differenza tra il numero di microstati della configurazione di equilibrio e le altre configurazioni cresce notevolmente col numero delle molecole. In generale si ha, per un sistema con V celle e N molecole $\Omega = V^N$, quindi per due sistemi a contatto termico di volume totale V che possono variare il volume relativo $V_1 = V - x$ e $V_2 = x$ si ha

$$\Omega = \Omega_1\Omega_2 = (V - x)^{N_1}x^{N_2}$$

Esercizio : costruire il grafico di Ω per $V=10$ cellette, $N_1 = 6, N_2 = 4$



Chi conosce anche solo i primi rudimenti del calcolo differenziale può calcolare il max. di questa curva imponendo l'annullarsi di $\frac{d\Omega}{dx}$:

$$\frac{d\Omega}{dx} = x^{N_2-1}(V-x)^{N_1-1}[N_2(V-x) - N_1x].$$

Il valore che annulla questa derivata è $x_o = \frac{VN_2}{N_1+N_2}$, da cui per la posizione di equilibrio si ha $V_1 = \frac{N_1V}{N_1+N_2}$ e $V_2 = \frac{N_2V}{N_1+N_2}$, per cui le due densità $D_1 = \frac{N_1}{V_1}$ e $D_2 = \frac{N_2}{V_2}$ sono entrambe uguali a $\frac{N_1+N_2}{V}$ (e quindi anche le pressioni sono uguali, come vuole la termodinamica dell'equilibrio).

Dopo questi esempi di carattere combinatorio è più facile riflettere sul possibile significato termodinamico di $\Omega(E, V, N)$.

1. Ω è ovviamente una funzione di stato: è univocamente definita una volta fissate le grandezze termiche o macroscopiche che definiscono lo stato di equilibrio di un sistema isolato, cioè l'energia, il volume e il numero di molecole: $\Omega = \Omega(E, V, N)$.
2. L' Ω complessivo di un sistema fatto da due parti s_1 e s_2 è il prodotto degli Ω_1 e Ω_2 che competono a s_1 e s_2 , quindi il suo logaritmo è una grandezza di tipo estensivo (cioè proporzionale al volume).
3. Ω e quindi anche $\log \Omega$ cresce quando il sistema evolve spontaneamente verso uno stato di equilibrio.

Dunque $\log \Omega$ ha le stesse proprietà dell'entropia ed è quindi logico pensare che siano proporzionali. La costante di proporzionalità dipenderà dalla scelta delle unità di misura della termologia. Utilizzando queste considerazioni, Boltzmann mostrò che Ω e l'entropia S sono legate tra loro dalla relazione⁷

$$S = k \log \Omega$$

⁷Questa fondamentale relazione, che è una pietra miliare della fisica moderna, è scolpita sulla tomba di Boltzmann, nel cimitero monumentale di Vienna.

dove k è appunto la costante di Boltzmann. ($k = \frac{R}{N_A}$, R =costante dei gas perfetti, N_A = numero di Avogadro). Si vede dunque che l'entropia, in questa formulazione è una misura della nostra ignoranza sullo stato del sistema: tanto è maggiore il numero di microstati accessibili tanto è meno precisa la nostra informazione sullo stato del sistema. Si può anche dire che l'entropia è una misura del disordine del sistema. Ogni sistema, nella sua trasformazione spontanea verso l'equilibrio si evolve verso le configurazioni di massimo disordine, compatibilmente con il macrostato in cui si trova.

5.1 L'equilibrio termico

Nel formalismo microcanonico le funzioni di stato fondamentali non sono, come nella termodinamica dei principi, T, P, V , ma quelle fornite dall'impostazione microscopica, cioè V , l'energia meccanica E (che coincide con l'energia interna U) e $S = k \log \Omega$; la pressione e la temperatura sono invece quantità derivate.

Si è già visto negli esempi combinatori che la pressione è legata alla variazione di Ω rispetto a V . Con un ragionamento analogo, studiando la variazione del numero di microstati nel caso di due sistemi a contatto che si possono scambiare solo energia (cioè calore in termini macroscopici), si può mettere in relazione $\frac{\Delta \Omega}{\Delta E}$ con la temperatura all'equilibrio termico: Consideriamo due sistemi s_1 e s_2 a contatto, che possano solo scambiarsi energia tra loro e non con l'ambiente esterno.

sistema 1 N_1, V_1	sistema 2 N_2, V_2
-------------------------	-------------------------

Al momento del contatto termico il sistema non è in generale in equilibrio. L'energia totale $E = E_1 + E_2$ non cambia, ma il contenuto energetico di ognuno dei due sottosistemi può cambiare. Sia \bar{E}_1 l'energia del sistema 1 quando raggiunge l'equilibrio. Si avrà $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$. Il numero totale di microstati Ω del sistema complessivo è il prodotto

$$\Omega(E, \bar{E}_1) = \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1)$$

Lo stato di equilibrio termico si avrà quando Ω raggiunge il suo massimo, cioè per $\frac{d\Omega}{dE_1} = 0$. Dividendo questa relazione per Ω si ottiene $\frac{1}{\Omega_1 \Omega_2} \frac{d\Omega}{dE_1} =$

$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} - \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_2} = 0$. Quindi, ricordando che $\frac{d \log \Omega}{dE} = \frac{1}{\Omega} \frac{d\Omega}{dE}$, la condizione di equilibrio in funzione dell'entropia è

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

Ora, da un lato sappiamo che due sistemi in equilibrio termico hanno la stessa temperatura , dall'altro vediamo che hanno anche lo stesso valore di $\frac{dS}{dE}$. Quindi questa grandezza deve essere solo funzione della temperatura.

Per stabilire la forma precisa di questa relazione conviene riscrivere il I principio nella forma (15)

$$\Delta E = T\Delta S - P\Delta V ,$$

da cui si ricava che per una trasformazione in cui i sistemi si scambiano solo energia (quindi $\Delta V = 0$) si ha

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta E} \quad (\Delta V = 0)$$

che è la definizione di temperatura nel formalismo microcanonico.

Analogamente, analizzando i due sistemi a contatto che possono variare il loro volume relativo, si ha che l'energia totale non può variare (perché il sistema non compie lavoro esterno), dunque $\Delta E = 0$ e quindi dal I principio si ha

$$\frac{P}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V} , \quad (\Delta E = 0)$$

che si usa per definire la pressione nel formalismo microcanonico.

Si può adesso applicare questo formalismo al caso del gas perfetto e si otterrà con estrema semplicità l'equazione di stato, l'energia interna e la forma esplicita delle trasformazioni adiabatiche nel piano PV .

Come si è già detto più volte un gas perfetto è formato da molecole puntiformi che si muovono liberamente da una scatola che al solito supporremo cubica di lato L . L'energia E del sistema è data dalla somma delle energie cinetiche di tutte le N molecole. Un microstato di questo gas è fissato se di ogni molecola sono date le tre coordinate x, y, z della posizione e le tre componenti v_x, v_y, v_z della velocità. Se si considerano distinte tutte le posizioni e tutte le velocità, il numero di microstati è infinito, perché ogni coordinata può variare con continuità da 0 a L e analogamente la velocità varia da 0

a un valore massimo compatibile con l'energia totale, per rendere il numero di stati finito conviene dividere L in tanti intervallini, e quindi $L^3 = V$ in tante cellette e specificare semplicemente quelle occupate; la loro dimensione non ha importanza (finchè non si prendono in considerazione fenomeni quantistici), perché essa modifica unicamente la costante arbitraria che si può aggiungere all'entropia. Quindi le posizioni possibili di ogni molecola sono uguali al volume V , misurato in unità di cellette.

Analogamente, poichè $0 \leq \frac{1}{2}mv_x^2 \leq E$, il numero di componenti v_x permesse è proporzionale a \sqrt{E} , quindi il numero di configurazioni possibili per le tre componenti v_x, v_y, v_z sarà proporzionale a $(\sqrt{E})^3 = E^{\frac{3}{2}}$.

Dunque ogni molecola ha a disposizione un numero di microstati proporzionale a $VE^{\frac{3}{2}}$. Poichè ogni molecola è indipendente dalle altre (e quindi si comporta come un sistema indipendente), il numero di microstati di un gas perfetto di N molecole è

$$\Omega(E, V, N) = \alpha(V E^{\frac{3}{2}})^N \quad ,$$

da cui si ha

$$S = k \log \Omega = kN \log V + k \frac{3}{2} N \log E + c \quad .$$

Dalla definizione di pressione $\frac{P}{T} = \frac{dS}{dV}$ (E cost.) si ha $\frac{P}{T} = \frac{kN}{V}$ che è esattamente l'equazione di stato dei gas perfetti.

Inoltre, dalla definizione di temperatura si ha

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{3}{2} k \frac{N}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} k T N$$

che è l'espressione dell'energia interna già ricavata con la teoria cinetica dei gas di Bernoulli.

Infine possiamo ricavare con estrema facilità la forma delle trasformazioni adiabatiche ricordando che $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$, quindi $\Delta Q = 0$ (trasformazione adiabatica) implica $\Delta S = 0$, ossia $\Delta \Omega = 0$ perciò

$$V E^{\frac{3}{2}} = \text{costante} \quad .$$

Sostituendo al posto di E la sua espressione in funzione di T si ottiene la forma della trasformazione adiabatica nel piano VT .

6 Irreversibilità dei fenomeni termici

Il secondo principio della termodinamica afferma in sostanza che i sistemi macroscopici sono soggetti a trasformazioni irreversibili: ogni sistema isolato lasciato a se stesso si evolve spontaneamente verso una configurazione di equilibrio. Si è visto in precedenza che durante questa evoluzione l'entropia cresce e raggiunge il suo massimo quando il sistema raggiunge l'equilibrio termico. D'altro canto l'entropia dà una misura del disordine del sistema: tanto più il sistema è disordinato, tanto maggiore è il numero di microstati accessibili ed il sistema si evolve spontaneamente verso lo stato di massimo disordine compatibile con i vincoli a cui è soggetto.

Il paradosso della reversibilità fu formulato nel 1870 da Lord Kelvin e Joseph Loschmidt, ed è basato sul semplice fatto che le leggi della meccanica newtoniana sono invarianti rispetto all'inversione temporale. In termini più semplici si può dire che con un opportuno cambiamento delle condizioni iniziali ogni traiettoria del moto può essere percorsa a ritroso. Com'è possibile che la teoria cinetica sia compatibile con l'esistenza di processi irreversibili nei sistemi macroscopici, se la teoria stessa è basata su leggi che sono reversibili per ogni singola interazione molecolare? L'esistenza di processi macroscopici irreversibili sembra indicare che il tempo fluisca in una direzione definita, dal passato al futuro, in apparente contrasto con le leggi di Newton. In realtà il fatto è che l'evoluzione di un sistema è completamente definita dal punto di vista della dinamica se sono assegnate le condizioni iniziali: sono queste che sono all'origine dell'irreversibilità, perché in un sistema macroscopico è estremamente improbabile che esso ritorni dopo un tempo finito nelle stesse condizioni iniziali. Detto in altri termini, l'irreversibilità nei fenomeni macroscopici nasce dal fatto che ogni configurazione ordinata si evolve fatalmente in una disordinata, e quanto più è grande il sistema tanto più grande è il numero delle configurazioni disordinate e quindi sempre più difficile (ossia meno probabile) che il sistema ritorni nella configurazione iniziale. Questo è vero non solo nei processi retti dalle leggi della meccanica classica, ma anche nei processi stocastici. I cammini casuali che abbiamo descritto in precedenza sono singolarmente reversibili: in effetti un cammino casuale lungo n passi è individuato da n lanci di moneta; se in questa successione di lanci scambiamo "testa" con "croce" e la posizione iniziale con quella finale, si ottiene lo stesso cammino percorso a ritroso. L'irreversibilità del fenomeno di diffusione che abbiamo simulato con il lancio delle monete nasce dal fatto

che la configurazione iniziale è ordinata: tutti i cammini partono dallo stesso punto, mentre la configurazione finale è disordinata (e non si può prevedere prima dell'esperimento) ed è quindi molto poco probabile che si evolva verso la configurazione iniziale.

In conclusione i sistemi macroscopici subiscono trasformazioni irreversibili perché si evolvono verso le configurazioni più disordinate ed è estremamente improbabile che ritornino nella configurazione iniziale. Per dare un senso concreto a questa affermazione si può fare il seguente esempio. Supponiamo di disporre un mazzo di 32 carte ordinato in una data configurazione A . supponiamo ora di mischiare le carte in modo da generare altre configurazioni; supponiamo di generare una nuova configurazione ogni secondo e domandiamoci dopo quanto tempo ci si può aspettare che si rigeneri la configurazione A . Questo sarà, in secondi, dell'ordine del numero di configurazioni possibili ($= 32! \sim 2.6 \cdot 10^{35}$) che corrisponde a $\sim 8.3 \cdot 10^{27}$ anni, cioè circa un miliardo di miliardi di volte l'età dell'universo !.