

CARLO COSMELLI
PRINCIPI DI FISICA
(PER FILOSOFI)

CAPITOLO 3. TERMODINAMICA

01/04/2019 18:09:33

Caratteri 34000

3.1. Introduzione: quale fosse il problema e la sua soluzione

3.1.1. Un altro punto di partenza: reversibilità e irreversibilità

3.1.2. L'approccio della Termodinamica

3.2. I Principi della Termodinamica in breve

3.3. Definizioni di alcune delle grandezze utilizzate in Termodinamica

3.4. Il primo principio della Termodinamica

3.4.1. La conservazione dell'Energia in Meccanica e in Termodinamica e
l'impossibilità del moto perpetuo di I specie

3.5. Il secondo principio della Termodinamica

3.5.1. Processi reversibili e processi irreversibili

3.5.2. Il ciclo di Carnot

3.5.3. Il secondo principio della Termodinamica (enunciato di Carnot)

3.5.4. Il secondo principio (Riassunto)

3.6. L'Entropia

3.7. Entropia e probabilità

3.7.1. Grafici Entropia-Probabilità

3.8. Entropia e Informazione

3.8.1. Informazione – definizioni varie (di vari autori)

3.9. Il diavoleto di Maxwell

3.1. Introduzione: quale fosse il problema e la sua soluzione

La Termodinamica è una disciplina "strana" e talvolta più difficile da capire di altre parti della Fisica formalmente molto più complicate. Questo perché la Termodinamica sembra non introdurre nulla di nuovo rispetto alla meccanica. In meccanica si parte dalle grandezze fondamentali che descrivono lo stato di un corpo solido: la posizione nello spazio e nel tempo, la velocità, l'accelerazione, la massa e le forze che agiscono sui corpi. Per i corpi idealmente "piccoli" – puntiformi – si può calcolare quasi tutto quello che succede tramite le leggi di Newton. Se i corpi sono più complicati (una trottola appesa ad un filo su di una giostra che gira...) dovremo mettere insieme tanti pezzi, introdurremo altre grandezze derivate da quelle fondamentali (le grandezze legate alle rotazioni, il momento d'inerzia...) ma alla fine avremo solo un problema matematico un po' più complesso. Non ci sarà nulla di concettualmente nuovo mettendo insieme tanti "pezzi". Anche il moto dei fluidi, formalmente molto complicato, può essere trattato a partire dalle leggi della Meccanica.

Tuttavia in Meccanica c'era un aspetto che non si sapeva bene come trattare nel XVII secolo: il problema dell'attrito. Galileo, nei suoi esperimenti con le sfere che rotolavano su piani, si raccomandava che i piani fossero lisci, molto lisci... lanciando una sfera su di un piano notava che quanto più il piano era liscio tanto più la sfera sarebbe andata lontano, e ne estrapolava il principio d'inerzia affermando che su di un piano infinitamente liscio la sfera avrebbe continuato a scivolare per sempre. Ma il fatto è che nella realtà nessun piano è perfettamente liscio, nel caso reale la sfera prima o poi si ferma e la sua energia cinetica va a zero: quindi il principio d'inerzia è un'approssimazione. Dove è andata a finire l'energia legata al movimento della sfera? Galilei aveva sicuramente individuato il problema. Nel libro *Il Saggiatore* del 1623 Galilei si pone il problema del significato da dare all'affermazione "*il moto è causa di calore*"¹ Qualcuno aveva notato che quando un oggetto in moto si fermava... alla fine l'oggetto e il mezzo su cui era poggiato/immerso erano più caldi. E Galilei ancora una volta fa delle ipotesi "*Inclino assai a credere (...) che quelle materie che in noi producono e fanno sentire caldo (...) siano una moltitudine di corpicelli minimi, in tal e tal modo figurati, mossi con tanta e tanta velocità*"². Il modello di questi corpicelli che si muovono trasportando il *caldo* rimarrà per quasi due secoli ma non era corretto. Ed esisteva sicuramente il problema di cosa fosse la temperatura. La temperatura non era una grandezza definita nella meccanica – ma i termometri esistevano, Galileo sicuramente ne costruì uno - e doveva entrare in qualche modo nella descrizione del comportamento di questi sistemi *caldi*. La Termodinamica nasce appunto per dare una forma quantitativa, utilizzando i risultati sperimentali, ai fenomeni termici nell'ambito dei sistemi meccanici. Vi era fra l'altro una ragione molto prosaica nello studiare questi fenomeni: la nascita dell'industrializzazione. Verso la metà del XVIII secolo in Gran Bretagna sorgeva un problema: le miniere di carbone erano sempre più profonde, si arrivavano a superare le centinaia di metri di profondità, a queste profondità le varie gallerie cominciano a riempirsi di acqua, che all'inizio veniva aspirata tramite delle macchine che utilizzavano come forza motrice quella fornita dai cavalli. Ma tutto era inefficiente, servivano centinaia di cavalli, che però prima o poi dovevano riposarsi... insomma era un bel problema: la miniera, oltre una certa profondità, rischiava di diventare inutilizzabile. Quindi sorse l'idea di utilizzare delle macchine termiche – che già esistevano da almeno un secolo – per pompare l'acqua dalle profondità delle miniere fino in superficie, cioè per fornire lavoro meccanico. Ma il problema non si aveva solo con le miniere: con la liberalizzazione della produzione dei tessuti di cotone (Gran Bretagna, 1774) nasceva l'esigenza di avere delle macchine, possibilmente più piccole e maneggevoli di quelle usate per le miniere, per far funzionare i telai. Ancora una volta servivano delle nuove macchine. Ed una volta ideata la macchina il problema ovvio era quello di valutarne il rendimento. E quindi di avere delle relazioni matematiche che descrivessero il comportamento di queste macchine termiche. In tutto questo movimento di idee, che si stavano sviluppando in Gran Bretagna, si inserisce il francese Lazare N. M. Carnot (Nolay 1753 – Magdeburgo 1823), uomo eclettico, militare, politico, scienziato, fermamente convinto della

¹ G. Galilei, *Il Saggiatore*, Edizione Nazionale delle Opere, vol.6, Barbera, Firenze 1968, pp. 347-52.

² G. Galilei, *Il saggiatore*, cit., p.350.

necessità di utilizzare le macchine termiche, se non altro per sopravanzare militarmente la Gran Bretagna, che nel 1783 pubblica "*Essai sur les machines en general*": è ancora un abbozzo, contiene sicuramente degli errori concettuali ma è l'inizio del lavoro di decine di scienziati che portarono nel secolo successivo a creare una nuova disciplina: la Termodinamica.

3.1.1. Un altro punto di partenza: reversibilità e irreversibilità

Il problema di come trattare l'attrito può essere visto, da un punto di vista globale, come la differenza fra trattare sistemi che compiono trasformazioni *reversibili* e sistemi che compiono trasformazioni *irreversibili*.

Il concetto di reversibilità può essere definito in maniera rigorosa, ma come primo approccio è più che sufficiente, e spesso più chiaro, rifarsi al senso comune. Se noi vedessimo un film di alcuni fenomeni naturali potremmo dividerli in due grandi classi:

1) Quei fenomeni per cui "girando il film al contrario" vedremmo qualcosa di accettabile, non ci troveremmo nulla di anomalo. A questa classe appartengono per esempio il moto dei pianeti intorno al Sole – se vedessimo un film in cui i pianeti ruotano al contrario non ci troveremmo nulla di strano, quel moto non viola nessuna legge fisica. Come se vedessimo un urto fra due palle in un biliardo: l'urto può essere invertito senza problemi. Questi sono i cosiddetti fenomeni reversibili, e vengono trattati completamente utilizzando le leggi della Meccanica.

2) Quei fenomeni per cui "girando il film al contrario" vediamo subito che qualcosa non va, si tratta di un evento impossibile. Per esempio mettendo una goccia di inchiostro nero in un bicchiere d'acqua vedremo che dopo un po' l'inchiostro si è diffuso in tutta l'acqua... non lo vediamo più. Se vedessimo un film in cui dentro un bicchiere d'acqua, pian piano dell'inchiostro si addensa attorno ad un punto ed alla fine c'è una goccia di inchiostro ben concentrata, diremmo che non è possibile. Come non sarebbe possibile, vedendo una palla che rotola su di una strada, rallenta e poi si ferma, vedere il fenomeno al contrario: una palla che da ferma inizia a muoversi per acquistare sempre maggiore velocità. Questi sono fenomeni irreversibili, cioè non possono avvenire "al contrario" di una certa direzione temporale³.

Per ora non approfondiremo il concetto, l'importante è che sia chiara l'idea. Di fondo c'è una differenza fondamentale fra queste due trasformazioni: in un caso (i fenomeni reversibili) non ho attriti o tutte le particelle hanno un moto ordinato, nell'altro caso (fenomeni irreversibili) ho degli attriti, qualcosa si scalda, oppure cambia l'ordine in cui si trovano miliardi e miliardi di particelle, da ordinato diventa disordinato. La termodinamica descrive appunto questi sistemi, tenendo conto che TUTTE le trasformazioni reali che avvengono nel mondo macroscopico sono disperatamente irreversibili.

3.1.2. L'approccio della Termodinamica

La *Meccanica* utilizza i Principi di Newton in cui si utilizzano come variabili fondamentali lunghezze, masse e tempi (L , M , t) ed una serie di grandezze derivate dalle prime: velocità, accelerazione, forza, quantità di moto... e l'energia espressa in varie forme: $\frac{1}{2}mv^2$, mgh , $\frac{1}{2}I\omega^2$, $\frac{1}{2}kx^2$.

Per avere le previsioni del comportamento di un sistema non devo fare alcuna media: le relazioni sono esatte e così le evoluzioni temporali dei corpi.

Se invece di un corpo o di 2-3 corpi ne ho 100, 1000, 10'000 o più, si potrebbe pensare che la differenza sia solo la complicazione matematica nel dover risolvere equazioni che descrivono l'evoluzione di un così grande numero di sistemi⁴. Non è così. L'enorme numero di sistemi considerati (un metro cubo di aria contiene circa 10^{25} molecole) non rende possibile il calcolo esatto delle traiettorie di tutte le particelle, e costringe ad utilizzare i *valori medi* di alcune grandezze caratteristiche: dovendo descrivere

³ Qua stiamo introducendo uno dei maggiori problemi della Fisica: il significato del tempo e della direzione dei fenomeni naturali, che sembra obbligata.

⁴ Il brano di Laplace

un numero molto grande di sistemi interagenti, sono costretto quindi ad utilizzare le leggi della statistica. Il risultato sarà che i valori medi delle grandezze calcolate tramite la statistica daranno origine a nuovi principi, non esistenti in meccanica. Questi principi definiscono la direzione naturale ed obbligata dell'evoluzione di tutti i fenomeni macroscopici che avvengono nel nostro universo, fornendoci la direzione del tempo.

Questa nuova parte della fisica, indispensabile per descrivere alcuni fenomeni altrimenti non spiegabili con le sole leggi della meccanica, in particolare quelli "complessi", quelli in cui esiste una direzione del tempo, quelli in cui si manifestano proprietà emergenti⁵, e/o la "vita" nel senso più generale possibile, è la Termodinamica.

In Termodinamica vengono quindi definite delle nuove grandezze, essenziali per descrivere il comportamento dei sistemi a molte particelle e più utili delle semplici grandezze meccaniche: l'energia meccanica, l'energia interna, la temperatura, la pressione... tutte grandezze definite come "medie" fatte su sistemi macroscopici composti da moltissimi sistemi microscopici. Tutta la termodinamica, ed in realtà tutta la Fisica dalla seconda metà dell'800 in poi, avrà a che fare con due scale di dimensioni per gli oggetti di cui si parla: una scala *macroscopica* che possiamo indentificare come quella relativa a tutti gli oggetti che possono essere visti direttamente (dal nostro occhio) oppure con un microscopio ottico. Parliamo di oggetti con lunghezze superiori a circa $0,5 \mu\text{m}$ ($0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$), cioè dalla lunghezza d'onda della luce blu fino ad un globulo rosso, un uomo, una montagna, la Terra. Ed una scala *microscopica* (che sarebbe meglio chiamare *nanoscopica*) in cui le dimensioni tipiche degli oggetti sono inferiori a circa 1 nm ($1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$). Stiamo parlando delle dimensioni tipiche degli atomi...⁶. La differenza essenziale fra queste due scale sarà, per quel che riguarda la termodinamica, il *numero* di oggetti elementari che compongono il sistema che si vuole studiare. **In un caso si parla.....un glob**

3.2. I principi della Termodinamica in breve

Il problema nel presentare i principi della Termodinamica appare chiaro se scriviamo l'ordine cronologico (approssimativo) in cui vennero scoperti e/o definiti: è stato enunciato prima il secondo, poi il primo, quindi il terzo e per ultimo il principio zero. Il secondo fra l'altro fu scritto ipotizzando l'esistenza di qualcosa che non esisteva (il calorico), ciononostante era sostanzialmente corretto.

- Il Secondo principio della Termodinamica (N.L.S. Carnot ~ 1824 – poi R. Clausius e W.T. lord Kelvin ~1850, L. Boltzmann): alcune trasformazioni spontanee non sono permesse. Esiste una direzione per i fenomeni naturali macroscopici.⁷

- Il Primo principio della Termodinamica (H.L. von Helmholtz, ~ 1847): L'energia di un sistema isolato si conserva.

- Il Terzo principio della Termodinamica- (~ 1890): L'entropia di un cristallo perfetto alla temperatura dello zero assoluto vale zero (in realtà è un teorema).

- Il Principio zero della Termodinamica (R. H. Fowler ~ 1930): Viene data la definizione di Temperatura e di equilibrio termodinamico.

3.3. Definizioni di alcune delle grandezze utilizzate in Termodinamica

Molti dei teoremi e delle formule della Termodinamica sono state inizialmente scritte per un gas perfetto. Questo perché i principi della Termodinamica sono validi per qualunque sistema, ma il

⁵ Il termine "emergente" viene spesso utilizzato per indicare le proprietà macroscopiche che appaiono quando un sistema complesso, composto da un gran numero di particelle interagenti, ha delle interazioni lineari o non-lineari fra le componenti stesse. Il punto è che queste proprietà non sono deducibili dalle caratteristiche di ogni singola componente.

⁶ Esiste anche la scala *mesoscopica*, che ovviamente è intermedia fra le due, ma in questo ambito non è essenziale.

⁷ L'attribuzione della paternità dei vari principi non è facile, trattandosi del lavoro di molte persone, qui daremo per ogni principio un'indicazione dei principali artefici la data approssimativa in cui è stato enunciato.

comportamento di un gas è particolarmente semplice e facile da descrivere⁸; poi si possono estendere queste relazioni ai gas reali, ai corpi liquidi, a quelli solidi. La trattazione è più complessa ma i concetti non cambiano. Quindi anche noi descriveremo alcune delle proprietà della Termodinamica riferendoci ad un gas perfetto.

3.3.1. Definizione: La temperatura T

E' LA grandezza fondamentale della Termodinamica, insieme all'Energia.

- Definizione semplice, quasi ovvia, poco utile: è la grandezza misurata da un termometro.
- Definizione soggettiva e intuitiva: è la grandezza legata alla sensazione di caldo e di freddo che si ha toccando un corpo.
- Definizione microscopica: è una misura dell'energia cinetica media delle particelle che compongono un sistema, attenzione: non dell'energia cinetica totale, solo della parte dell'energia cinetica che non è legata al moto del centro di massa del sistema.

Se consideriamo un corpo costituito da molte particelle, per esempio un gas perfetto posto in un recipiente, possiamo considerare due tipi di moto relativi delle particelle del gas (delle molecole):

Il moto "ordinato": Supponiamo di avere un corpo che si muove con velocità \bar{v} , per esempio un gas dentro il vagone un treno composto da N particelle di massa m [vedi figura 3.1 A]. Ognuna di queste particelle si muoverà con velocità \bar{v} . Tutte le particelle avranno la stessa velocità, quindi la velocità media⁹ la velocità di ognuna delle N particelle, e potrò scrivere l'energia cinetica totale di traslazione come l'energia associata al centro di massa del sistema per il numero delle particelle

$$\langle \bar{v}_i \rangle = \bar{v}_{cm} \text{ da cui si può calcolare: } E_{cinetica}(\text{totale delle } N \text{ particelle}) = N \cdot \left[\frac{1}{2} m v_{cm}^2 \right]$$

\bar{v}_{cm} = velocità del centro di massa: è diversa da zero se il corpo si sta muovendo.

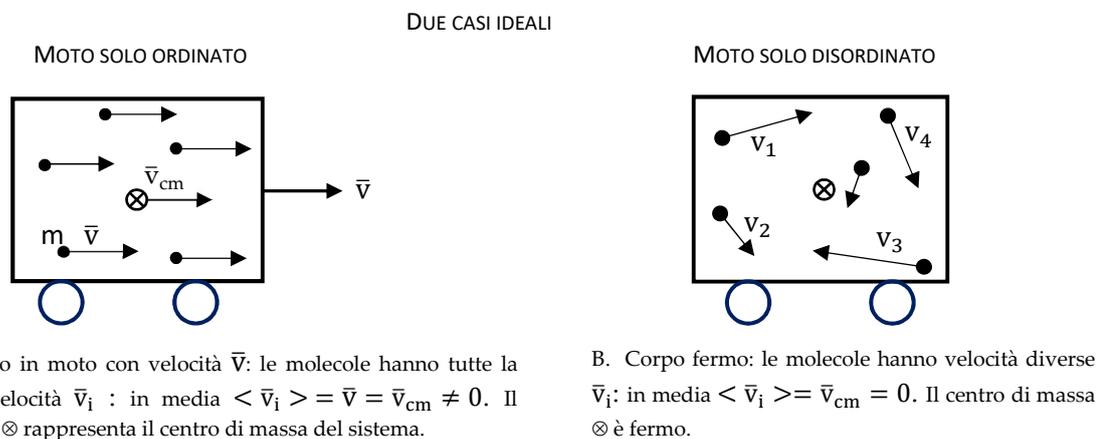


Fig. 3.1 Esempio di un gas (un insieme di molecole) in movimento: nel caso A si ha solo un moto ordinato. Nel caso B solo un moto disordinato. Questi sono due casi limite, ideali. In generale un corpo sarà in una combinazione del caso A e del caso B. La temperatura T è proporzionale all'Energia cinetica del solo moto disordinato.

⁸ Un gas perfetto è definito come un insieme di particelle di volume trascurabile rispetto al volume totale occupato dal gas ed in cui siano trascurabili le forze di interazione fra le molecole del gas. E' vero che è una idealizzazione, ma va detto che molti gas con densità abbastanza basse si comportano essenzialmente come un gas perfetto.

⁹ Con la notazione $\langle g \rangle$ si intende il valore medio della grandezza "g" fatto sui valori assunti da N componenti; è la media aritmetica: si sommano gli N valori e si dividono per N.

Moto "disordinato": supponiamo ora di considerare lo stesso corpo di prima – il gas - ma fermo. In questo caso le particelle, le molecole, potranno anche muoversi, ma se lo faranno sarà un moto casuale, ogni particella avrà una velocità con modulo e direzione diversi dalle altre. Le particelle non avranno un moto collettivo di insieme¹⁰ e la loro velocità media sarà uguale a zero: $\langle \bar{v}_i \rangle = 0$. Ma se si stanno muovendo devo poter valutare di quanto si stanno muovendo. Questo può essere fatto facendo una media, invece che delle velocità – che essendo casualmente positive e negative avranno una media nulla – delle velocità al quadrato. In questo caso la grandezza v_i^2 sarà sempre maggiore o uguale a zero, e la media sarà differente da zero. E sarà differente da zero anche la media delle energie cinetiche di tutte le particelle:

$$\text{Considerando il caso in cui } v_{cm} = 0: \quad \langle v_i^2 \rangle = v^2 \neq 0 \quad ; \quad \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m v^2$$

questa grandezza, l'Energia cinetica media di ogni particella, è proporzionale alla Temperatura assoluta del gas tramite un coefficiente che dipende dalla natura del gas e da una costante universale: k o k_B , la costante di Boltzmann. Quindi:

Definizione: La Temperatura assoluta T è la grandezza proporzionale all'energia cinetica media di ogni particella.

In particolare per un gas monoatomico avremo:

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad ; \quad \langle E_c \rangle = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$T = T \text{ "assoluta"} = T (K) = T (^\circ C) + 273,15 \quad ; \quad k_B = \text{costante di Boltzmann} \cong 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Ma $\Delta T(K) = \Delta T(^\circ C)$, cioè l'intervallo di 1 grado è lo stesso sia per i gradi centigradi che per i gradi K. E' stata una scelta dovuta alla comodità, essendo l'intervallo di 1 grado una grandezza completamente arbitraria.

La temperatura assoluta è la temperatura misurata in una scala coerente con la definizione che ne abbiamo dato: se il corpo è costituito da particelle che sono tutte *ferme*, quindi con *velocità quadratica media 0*, allora la sua temperatura sarà zero – vedremo poi che questa situazione è un limite ideale, irraggiungibile, ed addirittura impossibile nell'ambito della Meccanica Quantistica, ma per ora non è essenziale -. Le altre scale di temperatura, quelle utilizzate usualmente nella vita quotidiana, fanno riferimento semplicemente ad una serie di fenomeni scelti storicamente perché *comodi* – il punto di fusione del ghiaccio o il punto di ebollizione dell'acqua – e non hanno un particolare significato dal punto di vista della Termodinamica, mentre darebbero seri problemi se venissero usate direttamente nelle formule.

Si vede subito che una scala di temperatura qualunque, per esempio quella europea che usiamo tutti i giorni, darebbe risultati assurdi. Supponiamo infatti di avere il nostro gas alla temperatura di 10° sotto zero, quindi di -10 °C. Avremmo, come media su ogni particella:

$\langle E_c \rangle = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T(^\circ C) = \frac{3}{2} k_B (-10) < 0$!!! quindi un'energia cinetica, maggiore di zero per definizione, sarebbe uguale ad una grandezza minore di zero. La temperatura Termodinamica assoluta è quella che ha uno "zero" compatibile con le grandezze fisiche con cui è in relazione.

Siamo arrivati ad un punto fondamentale: abbiamo messo in relazione una grandezza termodinamica (la grandezza termodinamica per eccellenza, la temperatura) con le proprietà

¹⁰ Si noti che posso avere dei moti ordinati in cui però le molecole hanno velocità diverse. Per esempio un moto rotatorio: se mi trovo su di una giostra, o anche sulla Terra, la mia temperatura non dipenderà dal moto di rotazione. Quello che conta è che anche in questo caso posso dare una formula che definisce esattamente la velocità di un punto del corpo in relazione a tutti gli altri: il moto è ordinato, anche se le velocità sono diverse.

meccaniche del corpo, in particolare con l'energia cinetica media delle molecole che lo costituiscono. Siamo pronti per trattare meccanicamente tutti i fenomeni, anche quelli termici.

3.3.2. *Definizione:* Il Volume V

La definizione è quella classica: la quantità di spazio occupata da un sistema. La differenza con il volume così come lo si trattava in meccanica è che in meccanica il volume viene considerato costante – gli oggetti sono assunti incompressibili – mentre in termodinamica il volume è un parametro variabile – un gas può occupare infiniti volumi diversi...dipende dal recipiente in cui lo si mette.

3.3.3. *Definizione:* La Pressione (di un gas) p

Anche questa grandezza mantiene il significato che aveva in meccanica classica, dove la pressione era definita come $p = \frac{F}{S}$: la pressione è il rapporto fra la forza esercitata su di una superficie e la superficie stessa. Se considero una superficie molto piccola, al limite grande come un punto, posso definire la pressione in un qualunque punto dello spazio. Nel caso di un gas si può mostrare come la pressione che questo esercita sulle pareti del recipiente che lo contiene sia il risultato degli innumerevoli urti che hanno le particelle del gas contro la parete. Queste particelle, tramite gli urti, esercitano istante per istante delle forze alle pareti, la forza per unità di superficie è la pressione esercitata dalle particelle del gas sulle pareti ed in un qualunque punto interno al gas.

3.3.4. *Definizione:* Lo Stato Termodinamico di un sistema

In meccanica si era definito lo stato di un sistema in funzione dei parametri meccanici necessari per descrivere completamente il sistema [vedi Parte 1. Meccanica, par. 1.3.2]. In termodinamica, data l'impossibilità sia pratica che teorica di dare la posizione e la velocità di tutte le particelle del sistema, si utilizzano alcune variabili macroscopiche¹¹ che sono necessarie e sufficienti per la descrizione completa del sistema, cioè delle sue proprietà in un dato istante e della sua evoluzione nel tempo. Lo *stato termodinamico* viene così definito assegnando una funzione che dipende solo dalla Pressione p , dal Volume V , dalla Temperatura T e dal numero di particelle coinvolte N :

$f(p, V, T, N) = 0$, per i sistemi termodinamici più semplici, i gas perfetti la relazione diventa:

$$p V = n R T \quad (\text{legge dei gas perfetti})$$

Dove "n" è il numero di moli¹², una grandezza proporzionale alla massa del sistema, mentre $R=8,31$ J/mol K è la costante universale dei gas. Questa legge mette in evidenza le relazioni fra le tre grandezze p , V e T . Si vede ad esempio che se ho un sistema in cui $V = \text{costante}$ (un recipiente sigillato) allora la pressione p e la temperatura T sono direttamente proporzionali: $p = \text{costante} \cdot T$. Se aumenta/diminuisce una, aumenterà/diminuirà l'altra della stessa percentuale.

3.3.5. *Definizione:* L'Energia E

In Termodinamica si estende il significato del termine Energia come lo abbiamo definito in meccanica [vedi Parte I, par. 2.10]. Non solo si introduce l'energia legata alla grandezza *Temperatura*, ma si chiarisce la differenza fra Energia come proprietà di un corpo ed energia scambiata fra corpi.

Anticipiamo il Primo Principio della Termodinamica: in un sistema vale la relazione:

¹¹ Cioè che dipendono dal sistema nel suo insieme (il volume), oppure da medie fatte sul sistema (la Temperatura o la pressione).

¹² $n = N/N_A$, in cui N è il numero totale di particelle (atomi o molecole), $N_A \cong 6,02 \cdot 10^{23}$ è il numero di Avogadro ed R è legata alla costante di Boltzmann dalla relazione $R = k_B \cdot N_A$.

$$Q = L + \Delta U$$

che si legge così: la quantità di Calore scambiata Q è uguale al Lavoro scambiato L + la variazione dell'Energia Interna U .

Dobbiamo quindi definire le tre grandezze Q , L e ΔU .

3.3.6. Definizione: L'Energia Interna U (di un sistema)

Viene definita come l'energia che dipende *solo* dallo stato termodinamico del sistema; non dipende quindi dalla posizione del corpo, né dalla sua velocità media, ma è una caratteristica *estensiva* del corpo, quindi dipende anche dalla sua massa.

Da cosa dipende l'energia interna U , che come spesso accade per l'Energia, è la somma di vari termini?

- Dipende dall'energia associata al moto caotico (di origine termica) delle particelle (molecole, atomi, ioni, e...), quindi dipende dalla temperatura T .
- Dipende dall'energia di interazione fra queste particelle (energia *chimica*, energia *nucleare*, ...).
- Ha un minimo che non è "0", ma questo sarà un risultato della Meccanica Quantistica, in questa sezione considereremo l'energia interna come una grandezza che può essere nulla ad una temperatura sufficientemente bassa.

Vediamo un caso semplice, il più semplice che ci sia, un gas perfetto composto da n moli di una sola molecola monoatomica (per esempio l'Elio):

$$U(T) = n \cdot c_v T \quad \text{dove } c_v = \frac{3}{2} k_B T, \quad \text{quindi } U(T) = n \cdot \frac{3}{2} k_B T$$

Da dove viene questa formula?

E' semplicemente l'energia cinetica media del sistema associata al moto disordinato. Nel paragrafo precedente avevamo calcolato che:

$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$, quindi l'Energia interna U (per mole) non è altro che l'energia cinetica media di ogni particella per il numero totale di moli.

$$U = U(T) = n \langle E_c \rangle = n \frac{3}{2} k_B T \geq 0 \quad (\text{Fisica Classica})$$

3.3.7. Definizione: Il calore Q

Il calore Q viene definito come l'energia scambiata fra (almeno) due sistemi a causa della differenza di temperatura ΔT esistente fra di essi. Attenzione, Q non è una proprietà intrinseca di un sistema. Non posso dire: un corpo ha il calore Q , non ha senso. Potrò dire: due corpi, che si trovano ad una diversa temperatura T , se messi in contatto¹³, si scambieranno del calore Q .¹⁴

¹³ Per "messi in contatto" si intende il caso più generale possibile, quindi "messi in grado di scambiarsi energia". In elettromagnetismo infatti vedremo che due corpi possono scambiarsi energia anche tramite il campo elettromagnetico, quindi senza venire in contatto.

¹⁴ Per completezza va detto che posso avere uno scambio di calore anche fra due sistemi che si trovano alla stessa temperatura nel caso in cui uno dei due abbia una transizione di fase (passaggio solido-liquido, liquido-vapore).

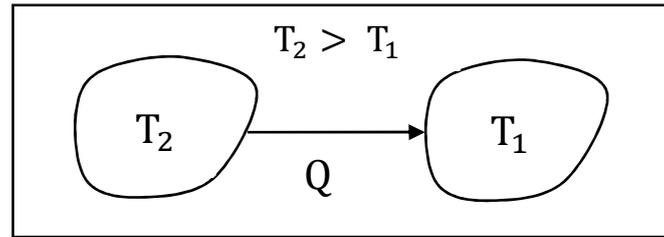


Fig. 3.2 Passaggio del calore Q dal corpo a temperatura T_2 al corpo a temperatura T_1

Il calore Q dipende quindi dalla differenza di temperatura fra i corpi messi in grado di cambiarsi l'energia. Ed il calcolo dovrà tener conto del tipo di trasformazione con cui i corpi si scambiano energia. In generale non potrò calcolare la quantità di calore scambiato utilizzando solo le temperature e le caratteristiche fisiche dei due corpi. Il concetto di funzione NON di stato è questo: per calcolare la funzione devo conoscere gli stati di partenza e di arrivo E la modalità con cui sono passato dallo stato iniziale a quello finale.

Nel caso che lo scambio avvenga per contatto fra i due corpi solidi le molecole di un corpo urteranno le molecole dell'altro corpo trasferendo o assorbendo parte della loro energia cinetica. Questa modalità porta ad una espressione per lo scambio di energia termica molto semplice:

$$Q = C \cdot \Delta T = C (T_2 - T_1) \text{ in cui } C = \text{capacità termica del corpo} = c \cdot m = \text{calore specifico} \cdot \text{massa}$$

In altri casi, quando per esempio lo scambio di energia avviene tramite radiazione elettromagnetica, la relazione non è lineare con la temperatura, in questo caso l'energia scambiata fra due corpi a temperatura T_2 e T_1 dipende dalla quarta potenza della temperatura assoluta: $Q \propto T_2^4 - T_1^4$. Se poi lo scambio di energia avviene attraverso un fluido (l'aria per esempio) la cosa è molto più complicata: possono intervenire fenomeni caotici che coinvolgono il moto dei fluidi e le espressioni possono diventare matematicamente molto complesse.

3.3.8. Definizione: Il Lavoro L

Il lavoro L , riprendendo la definizione data in Meccanica, è l'energia trasferita ad un corpo da una forza esterna (\vec{F}_e) che agisce sul corpo, oppure l'energia trasferita all'esterno da una forza (interna) generata dal corpo. In formule:

$$L = \vec{F}_e \cdot \vec{s}$$

Quindi per avere del lavoro (meccanico) trasferito ad un corpo o trasferito da un corpo, devo avere qualche cosa che si sposta, o che ruota, o che si deforma. Una macchina a vapore fa girare una ruota, che potrà innalzare un peso contro la forza di gravità compiendo un lavoro. Un gas riscaldato potrà aumentare il proprio volume, facendo del lavoro contro la pressione esterna: nel caso di un gas che si trovi ad una certa pressione p e che aumenti il suo volume della quantità ΔV , avrò che il lavoro ceduto all'esterno sarà:

$$L = p \cdot \Delta V$$

In generale per calcolare il lavoro andrà definita il tipo di trasformazione, come era stato fatto per il calore, essendo il lavoro L una funzione NON di stato.

3.3.9. Definizione: Ciclo termodinamico

Un ciclo è una trasformazione in cui un sistema, dopo una serie di trasformazioni termodinamiche, torna allo stato di partenza. Assume cioè gli stessi (identici) valori delle variabili di stato¹⁵ che definivano lo stato di partenza. È importante notare che il ciclo è compiuto dal sistema, che torna allo stato iniziale, mentre il resto dell'universo può avere benissimo avuto delle variazioni (anzi le avrà avute di certo). Per esempio, se prendo un motore a scoppio a quattro tempi, semplificandolo con un solo cilindro, il sistema composto dal cilindro compie una serie di cicli continui composti da 4 passi: 1) all'inizio il cilindro è vuoto ed ha un piccolo volume iniziale V_i . 2) Il volume aumenta, si crea una depressione e viene iniettata una miscela aria-benzina. 3) Il volume viene diminuito e la miscela viene compressa. 4) La miscela viene incendiata, si ha uno scoppio, la pressione aumenta, spinge il pistone, e quindi aumenta il volume. 1') Si aprono le valvole di scarico, il volume diminuisce, i gas bruciati vengono espulsi e si ritorna al punto di partenza con un piccolo volume iniziale V_i vuoto. Quindi alla fine il cilindro ha compiuto un ciclo tornando allo stato iniziale, ma noi abbiamo utilizzato dell'aria e della benzina che sono bruciate convertendosi in gas di scarico, intorno l'ambiente si è scaldato, se il motore era collegato a qualcosa abbiamo compiuto del lavoro... insomma tutto l'universo è cambiato.

3.3.10. Variabili e funzioni di stato di un sistema fisico

Ogni sistema fisico viene descritto fornendo il valore di una serie di grandezze che si ritengono essenziali per descrivere lo stato del sistema. Per distinguerlo cioè da un altro sistema differente dal primo. Queste grandezze, e le funzioni che si possono creare combinandole, possono essere divise in due grandi classi: variabili e funzioni di stato e variabili e funzioni **non** di stato. Le variabili di stato sono funzioni che dipendono SOLO dallo stato di un sistema, non da come ci si è arrivati. Per esempio, la "posizione" è una variabile di stato: se dico che sto qua (e fornisco le coordinate della mia posizione), questo è sufficiente per definire dove mi trovo, non serve sapere come ci sono arrivato. Mentre il cammino percorso, che ha sempre le dimensioni di una lunghezza come le coordinate della posizione, è una grandezza non di stato: se dico che sono nel punto A e che prima stavo nel punto B (due variabili di stato), non posso definire il cammino percorso solo fornendo le due variabili: posizione di A, posizione di B. Dovrò anche dare le coordinate del percorso fatto, da cui si può calcolare la distanza percorsa.

Qui di seguito diamo un elenco di alcune variabili e funzioni di stato e non di stato. Come si può intuire questo elenco è parziale, le variabili fisiche di un sistema sono molte di più, viene dato solo come esempio tenendo conto che non stiamo considerando le modifiche che interverranno a causa delle Teorie della Relatività e della Meccanica Quantistica.

Variabili e Funzioni di stato	Simbolo	Variabili e funzioni NON di stato	Simbolo
Posizione	x	Lavoro in un campo non conservativo	L
Tempo	t	Calore scambiato	Q
Massa	m	Cammino percorso	l
Velocità	v	Magnetizzazione (non sempre ¹⁶)	\vec{M}
Temperatura (per un sistema composto da molte particelle)	T	Polarizzazione elettrica (non sempre)	\vec{P}
Volume	V		
Densità di massa	ρ		
Energia interna	U		
Pressione	p		
Entropia	S		

¹⁵ Vedi in questo capitolo il punto seguente 3.3.1

¹⁶ In alcuni materiali – ferromagnetici o ferroelettrici – queste grandezze dipendono dalla "storia" del materiale, quindi non sono variabili di stato.

Energie potenziali (gravitazionali, elastiche, elettriche, magnetiche...)	E_p		
Viscosità	η		
Energia (totale)	E		
Entropia	S		
Energia libera di Helmholtz	H		
Energia libera di Gibbs	G		
Carica elettrica	q		
...			

Nota: Tutte le variabili di stato in un ciclo hanno variazione nulla: $\Delta G_{\text{ciclo}} = G_{\text{finale}} - G_{\text{iniziale}} = 0$, quindi $G_{\text{iniziale}} = G_{\text{finale}}$.

3.4. Il primo principio della Termodinamica^[CC1]

Il primo principio della Termodinamica è la naturale estensione del principio di conservazione dell'Energia Meccanica, una volta stabilito che oltre all'energia meccanica esistono altre forme di Energia: il Calore Q e l'Energia interna U . Può essere enunciato come segue:

1) In un sistema isolato l'Energia rimane costante: $\Delta E = 0$

Questa forma, se pure corretta, non dà molte informazioni sulle varie parti che compongono l'energia. È molto più utile e corretta la forma in cui appaiono esplicitamente le tre forme di energia considerate:

2) In una trasformazione, dato un sistema, la quantità di calore Q fornita ad esso potrà andare in un lavoro L fatto verso l'esterno, oppure potrà aumentare la sua energia interna U , oppure potranno variare entrambe in una qualunque combinazione che rispetti il principio:

$$Q = L + \Delta U$$

[fornisco del calore Q] = [ottengo del lavoro L] + [aumenta l'energia interna U]

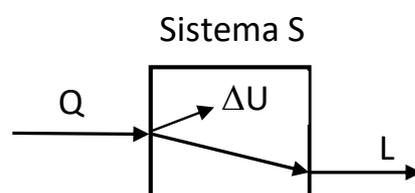


Fig. 3.3 Il primo principio della termodinamica: se fornisco ad un sistema S una quantità di calore Q , questa quantità di calore Q sarà numericamente uguale alla variazione dell'energia interna ΔU più la quantità di lavoro L compiuto dal sistema verso l'esterno. Il Primo Principio impone solo che la somma di queste tre grandezze rispetti la relazione $Q = L + \Delta U$.

Dove la convenzione è di considerare il calore $Q = Q_a > 0$ quando è assorbito dal sistema, quindi quando lo sto scaldando, mentre il lavoro L viene considerato positivo quando viene fatto dal sistema verso l'esterno $L_f = L > 0$.

Questa convenzione deriva semplicemente dal fatto di voler scrivere il rendimento delle macchine termiche, che sono macchine cicliche, come una grandezza positiva.

Essendo il rendimento η di un ciclo definito così (vedi anche in seguito):

$$\eta = \frac{\text{Energia ottenuta}}{\text{Energia spesa}} = \frac{\text{Lavoro fatto}}{\text{Calore assorbito}} = \frac{L_f}{Q_a} = \frac{L}{Q}$$

Il Lavoro, il Calore e l'Energia interna possono quindi trasformarsi vicendevolmente, secondo la relazione sopra descritta¹⁷.

3.4.1. La conservazione dell'Energia in Meccanica e in Termodinamica e l'impossibilità del moto perpetuo di I specie

Il primo principio della Termodinamica introduce una nuova grandezza nel bilancio energetico di un sistema, concettualmente differente da quelle utilizzate nel principio di conservazione dell'energia meccanica. In meccanica, per un sistema isolato, si scrive $E(\text{iniziale}) = E(\text{finale})$ dove per energia si intende la somma dell'Energia cinetica di un sistema e della sua Energia potenziale. In questa forma ci si riferisce quindi ad alcune proprietà del sistema, che "appartengono" al sistema. La sua energia cinetica dipenderà dalla massa e dalla velocità delle particelle che lo compongono, mentre l'energia potenziale dipenderà dalla sua posizione nello spazio (in relazione a tutto il resto dell'universo). E l'unico modo di variare queste grandezze è di spostare il corpo, e/o di accelerarlo, utilizzando una forza esterna. Quindi è necessaria un'azione meccanica su di esso.

In Termodinamica abbiamo questa nuova grandezza – il calore Q – che non è una proprietà del sistema, è energia che fluisce fra due corpi, senza che ci sia necessariamente un contatto, è qualcosa di completamente diverso¹⁸, e scriviamo esplicitamente che questa forma di energia è diversa dall'energia meccanica che può essere scambiata con il mondo esterno, che chiamiamo Lavoro. Per il momento abbiamo solo definito questi due tipi di energia, L e Q , che contribuiscono al bilancio energetico totale, e questo ci permette in ogni caso di valutare se alcune trasformazioni siano possibili o no.

Cosa ci dice il Primo principio della Termodinamica su come va il mondo? Per esempio, possiamo vedere cosa succede ad un qualunque sistema isolato, cioè a cui non forniamo energia né sotto forma di Calore né sotto forma di Lavoro.

Consideriamo un sistema più generale di quello standard termodinamico consideriamo cioè un sistema che abbia anche una certa velocità del suo centro di massa, quindi una Energia cinetica $E_c = \frac{1}{2} m v^2$, e magari anche un'energia potenziale E_p .

In questo caso la sua Energia sarà la somma dell'Energia interna $U(T)$ e dell'energia meccanica $E_m = E_c + E_p$ ed il primo principio potrà scriverlo come:

$$\Delta U = \Delta (U + E_m) = Q - L$$

¹⁷ Va ricordato che, mentre l'energia interna è una funzione di stato, il calore ed il lavoro sono energie trasferite con certe modalità. Quindi non dovremmo dire "Calore convertito in Lavoro", ma "Energia trasferita tramite un processo dovuto ad una differenza di temperatura e in seguito trasferita in forma di energia meccanica". Ma sarebbe lungo e inutilmente complicato, quindi utilizzeremo la versione più breve.

¹⁸ Non per niente quando fu scritto il primo principio della Termodinamica ancora non era chiaro ai fisici dell'epoca che il calore fosse una forma di energia e non un ente particolare - il calorico - che era posseduto dalle sostanze e che poteva essere scambiato.

Se il sistema è isolato, quindi se $L = 0$ e $Q = 0$ il primo principio ci dice che $\Delta U = 0$. Quindi la sua energia rimarrà costante, non potrò aumentarla in nessun modo: è l'impossibilità del "*perpetuum mobile*" di I specie¹⁹, il moto perpetuo. Purtroppo non posso ottenere energia gratis! Certo questo è un Principio, non un teorema. Non è stato dimostrato come vero, ma il fatto è che funziona e si è mostrato vero da qualche centinaio di anni con tutte le sue modificazioni ed implementazioni, ed è estremamente improbabile che si trovi un caso in cui non sia verificato. Sarebbe necessario stravolgere tutto l'edificio della Scienza moderna, che funziona per un numero incredibile di fatti ed osservazioni.

3.5. Il secondo principio della Termodinamica

3.5.1. Processi termodinamicamente reversibili o irreversibili

Nel paragrafo 3.1.1 avevamo dato una definizione intuitiva di reversibilità e irreversibilità di un processo termodinamico. Ora ne daremo una descrizione più formale, utilizzando le variabili che abbiamo definito.

Lo stato di un sistema termodinamico è definito quando si conoscono i valori di tutte le variabili di stato del sistema. Ad esempio, per un gas perfetto è sufficiente dare due delle tre variabili p , V e T e la quantità di materia.

La trasformazione di un sistema S da uno stato iniziale A ad uno stato finale B è detta reversibile se è possibile riportare il sistema allo stato iniziale A , *ripristinando contemporaneamente lo stato iniziale dell'ambiente (controllare)*.

Perché una trasformazione termodinamica sia reversibile devono essere soddisfatte queste condizioni:

- La trasformazione deve essere molto lenta, quasi-statica, il sistema deve quindi passare attraverso infiniti stati di equilibrio, e le variabili di stato devono essere definite in ogni istante della trasformazione.
- Non devo avere effetti dissipativi (attriti) spuri. Quindi non devo avere trasformazione di energia meccanica, o di altre forme, in energia termica, *oltre a quelli previsti dalle singole trasformazioni*.
- Non devo aumentare il "disordine" del sistema, non devo perdere informazione. Questa condizione sarà chiara una volta definita la variabile Entropia.

Va notato che TUTTI i processi macroscopici naturali²⁰ sono irreversibili. Tuttavia, è utile descrivere il comportamento dei sistemi reversibili perché, in quanto sistemi ideali, permettono di stabilire dei limiti nelle trasformazioni che diventano limiti universali, validi per qualunque sistema.

Il Secondo Principio della Termodinamica ci permetterà di stabilire delle regole di evoluzione dei sistemi reali di validità generale. Nella sua formulazione più ampia verrà esteso anche a sistemi non strettamente termodinamici, diventando un principio universale per la descrizione dei limiti che si hanno nell'evoluzione di un qualunque sistema.

Il Secondo Principio della Termodinamica ha varie formulazioni, tutte equivalenti, nel senso che se ne viene assunta una qualunque per vera, tutte le altre sono una conseguenza della prima. Noi le esporremo tutte, in breve. Le due formulazioni di base sono dovute a Kelvin, Planck e Clausius, ma possiamo enunciarlo anche utilizzando la formulazione di Carnot sui cicli termodinamici o quella Boltzmann tramite l'Entropia.

¹⁹ Il moto perpetuo di I specie è quello per cui da un sistema posso ottenere in uscita più energia di quella in ingresso, quello cioè che mi "crea" energia dal nulla.

²⁰ Per *naturali* qui si intende: la cui evoluzione è spontanea, quindi non indotti/causati da un agente esterno.

3.5.2. Il secondo principio della termodinamica: enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius

Del secondo principio possiamo dare due enunciati equivalenti:

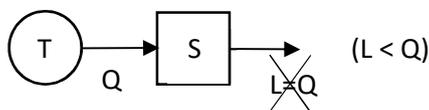
- Enunciato di Kelvin-Planck²¹: Non è possibile avere una trasformazione in cui *l'unico risultato* sia quello di assorbire del calore da una sorgente ad *una sola temperatura* costante ed uniforme, e di trasformarlo integralmente in lavoro.

Quello che si sta dicendo è che una parte del calore assorbito andrà sempre persa cedendola ad una sorgente a temperatura inferiore.

- Enunciato di Clausius (1850): Non è possibile avere una trasformazione nella quale *l'unico risultato* sia un passaggio di calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.

Quindi posso far passare del calore da un corpo più freddo ad uno più caldo, raffreddandolo ulteriormente, ma perché avvenga ciò devo fornire energia al sistema²²: spontaneamente il corpo più caldo si raffredda e quello più freddo si riscalda.

II PRINCIPIO: KELVIN-PLANCK



II PRINCIPIO: CLAUDIUS

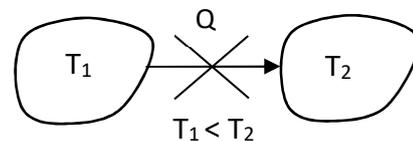


Fig. 3.4 Il secondo principio della termodinamica nelle due formulazioni di Kelvin-Planck e di Clausius. Kelvin-Planck: non è possibile avere una trasformazione in cui *l'unico risultato* sia quello di assorbire del calore da una sorgente ad *una sola temperatura* e di trasformarlo *integralmente* in lavoro. Clausius: Non è possibile avere una trasformazione nella quale *l'unico risultato* sia un passaggio di calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.

3.5.2. Il ciclo di Carnot

I due enunciati del secondo principio della termodinamica (vedi il paragrafo precedente) sono fondamentali in quanto stabiliscono cosa si può fare e cosa sia impossibile in trasformazioni che coinvolgono scambi di calore e di energia in altre forme. Ma non forniscono formule dirette per vedere cosa succede nelle trasformazioni possibili, quindi nella realtà. Per fare questo servono ulteriori sviluppi fatti su sistemi ideali e/o reali ed utilizzando particolari trasformazioni. Il primo di questi è lo studio fatto da Carnot su di un famoso ciclo termodinamico che porta il suo nome.

²¹ Nota sugli autori Kelvin-Planck-Thomson 1851

²² Questo non è altro che un frigorifero.

Si parla di "ciclo" di un sistema termodinamico una trasformazione in cui il sistema da uno stato di partenza ritorna allo stesso stato, passando attraverso una serie di configurazioni diverse. In un ciclo le variabili di stato, per definizione, tornano allo stesso valore di partenza, quindi la loro variazione nel ciclo è nulla.

La grandezza utile per i nostri scopi sarà il calcolo del rendimento η del ciclo già definito nel paragrafo 3.4.

Vediamo il ciclo di Carnot, (vedi fig. 3.3.), un ciclo ideale, completamente reversibile, cioè composto da trasformazioni reversibili, quattro in questo caso:

Dallo stato A si torna in A passando per B, C e D. Ogni tratto è una trasformazione reversibile particolare che può essere descritta da relazioni ben note²³.

1) AB: espansione a temperatura costante T_2 (isoterma) in cui il sistema assorbe la quantità di calore Q_2 dalla sorgente a temperatura T_2 .

2) BC: ulteriore espansione con il sistema termicamente isolato (adiabatica).

3) CD: compressione a temperatura costante T_1 (isoterma) in cui il sistema cede la quantità di calore Q_1 alla sorgente a temperatura T_1 .

4) DA: ulteriore compressione con il sistema termicamente isolato (adiabatica).

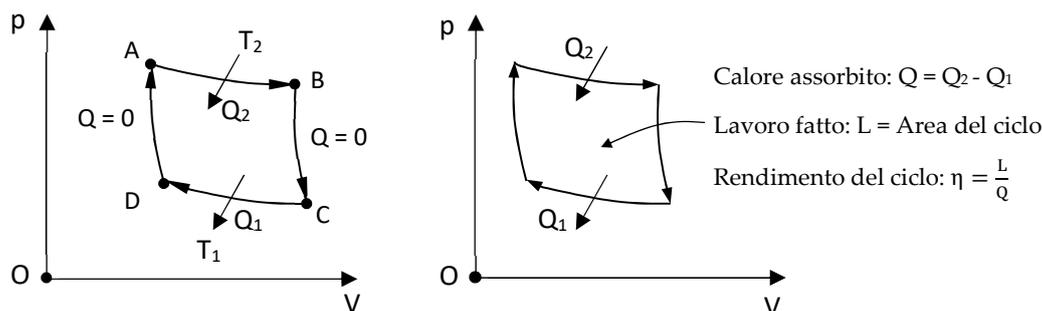
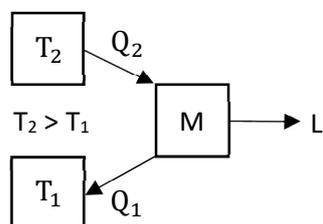


Fig. 3.3 Ciclo di Carnot. A sinistra il percorso delle quattro trasformazioni, le due isoterme AB, CD e le due adiabatiche BC, DA. A destra i parametri necessari e sufficienti per calcolare il rendimento η del ciclo.



Il rendimento di qualunque ciclo è: $\eta = \frac{L}{Q}$ in cui L è il lavoro fatto e $Q = Q_2$ è la quantità di calore assorbita.

Carnot dimostra che: $\eta_c = \frac{L}{Q_c} = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1$

Fig. 3.4 Schema del funzionamento della macchina reversibile, quindi ideale, di Carnot, che funziona fra due sorgenti a temperatura T_2 e T_1 . Il rendimento di questa macchina è funzione solo delle temperature delle due sorgenti.

Ci si potrebbe chiedere che senso abbia studiare un sistema reversibile, quindi ideale, che non sarà mai realizzabile in pratica. Quello che Carnot dimostra è che anche un sistema ideale, quindi senza

²³ In particolare, le trasformazioni isoterme sono descritte dalla relazione $pV = \text{costante}$, mentre quelle adiabatiche dalla relazione $pV^\gamma = \text{costante}$, dove γ è un numero che dipende dal tipo di molecola.

perdite di energia, senza attriti, ha dei limiti fondamentali. Ogni sistema reale avrà quindi almeno gli stessi, in genere maggiori, limiti.

Non faremo qui i calcoli dettagliati, il risultato essenziale e fondamentale è il seguente:

- Il rendimento η_c del ciclo di Carnot è indipendente dal tipo di fluido termodinamico usato, dal tipo di sorgenti utilizzate e dal tipo di trasformazione (cioè dal tipo di macchina): dipende solo dalle temperature termodinamiche delle due sorgenti²⁴.

$$\left. \frac{Q_1}{Q_2} \right|_c = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{quindi} \quad \eta_c = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \left. \frac{Q_1}{Q_2} \right|_c = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Questo è il primo risultato importante: il rendimento, per questo sistema ideale, dipende solo dalle temperature assolute delle due sorgenti, in particolare dal loro rapporto.

3.5.3. Il teorema di Carnot

Vediamo ora il secondo risultato ottenuto da Carnot, il cosiddetto teorema di Carnot, che dice:

Una qualunque macchina termica che operi fra due temperature T_2 e T_1 (con $T_2 > T_1$), avrà un rendimento uguale o minore di quello della macchina di Carnot operante fra le stesse temperature. Il segno uguale valendo se la macchina è reversibile.

Tralasciando le dimostrazioni formali vediamo le relazioni essenziali ed il relativo significato. Carnot dimostra che per una macchina termica che compie un ciclo scambiando le quantità di calore Q_2 e Q_1 con due sorgenti di temperatura $T_2 > T_1$ valgono le relazioni:

$$\left. \frac{Q_1}{Q_2} \right|_r = \left. \frac{Q_1}{Q_2} \right|_c = \frac{T_1}{T_2} \quad e \quad \left. \frac{Q_1}{Q_2} \right|_i > \left. \frac{Q_1}{Q_2} \right|_c = \frac{T_1}{T_2}$$

dove i suffissi i, r, c stanno per un ciclo realizzato con trasformazioni irreversibili, reversibili, o per il ciclo di Carnot. In modo compatto le possiamo riscrivere così, dove il segno uguale vale per cicli reversibili, mentre il segno minore per cicli irreversibili²⁵.

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2} \quad \text{cambiando il segno:} \quad -\frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_1}{T_2} \quad \text{aggiungendo 1:} \quad 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{cioè:} \quad \eta \leq \eta_r = \eta_c$$

Possiamo quindi scrivere il rendimento di un qualunque ciclo che lavori fra due temperature T_1 e T_2 :

$$\eta(\text{reale/irreversibile}; T_1, T_2) < \eta(\text{reversibile}; T_1, T_2) = \eta_{\text{Carnot}}(T_1, T_2) = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Questo è un risultato importante! Vediamone un'applicazione:

²⁴ Qui e nel seguito si utilizzerà una notazione della forma $\left. \frac{Q_1}{Q_2} \right|_r$, in cui c'è una grandezza (in questo caso: $\frac{Q_1}{Q_2}$) con accanto una riga verticale con un suffisso (in questo caso: |_r). Il suffisso ha il significato di specificare la modalità o l'ambiente in cui viene calcolata la grandezza considerata. In questo caso, trattandosi di trasformazioni termodinamiche, si vuole specificare se la trasformazione sia reversibile ("r"), irreversibile ("i") o per un ciclo di Carnot ("c").

²⁵ Si può dimostrare che un ciclo che operi fra molte temperature può essere scritto come somma di molti, al limite infiniti, cicli operanti fra due temperature. Le conclusioni di Carnot sono quindi valide per un qualunque ciclo con infiniti termini Q_i/T_i , in questo caso la relazione viene chiamata disuguaglianza di Clausius.

Consideriamo una macchina termica *ideale, reversibile* che lavori tra due sorgenti, una alla temperatura di 0 °C e l'altra alla temperatura di ebollizione dell'acqua, 100 °C.

$$T_2 = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K} , \quad T_1 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K} \quad \text{avremo:} \quad \eta_c = 1 - 273/373 = 1 - 0,73 = 0,27 = 27\%$$

Questo vuol dire che una macchina termica *ideale* che lavorasse fra queste due temperature avrebbe un rendimento massimo del 27%.

Cioè anche nel caso di un sistema ideale non riuscirò mai a convertire tutto il calore Q assorbito dalla sorgente calda in Lavoro. Una parte (una grande parte: il 73% !) del calore assorbito andrà restituita alla sorgente fredda, e sarà persa per sempre.

C'è una asimmetria nelle conversioni di Energia che non si vedeva dal primo principio della termodinamica: quello che succede è che posso sempre trasformare integralmente del Lavoro in Calore, ma non posso trasformare integralmente del Calore in Lavoro. Questo risultato è stato ottenuto utilizzando nella dimostrazione l'enunciato di Kelvin del secondo principio. Per questa ragione il teorema di Carnot potrebbe essere considerato un enunciato alternativo a quelli di Kelvin e di Clausius.

3.5.4. Conseguenze del secondo principio e del teorema di Carnot

Il secondo principio nella formulazione di Kelvin (Non è possibile avere una trasformazione in cui *l'unico risultato* sia quello di assorbire del calore da una sorgente ad *una sola temperatura* e di trasformarlo integralmente in lavoro) stabilisce l'impossibilità del moto perpetuo di seconda specie, che prevede appunto l'integrale trasformazione in lavoro di calore assorbito da un'unica sorgente di temperatura. Il punto è che in un ciclo DEVO restituire parte del calore assorbito ad una sorgente più fredda. Se lo restituissi, anche in parte, alla sorgente calda, e nell'ipotesi di ciclo reversibile, utilizzerei una sola sorgente a temperatura T_2 e il mio rendimento sarebbe:

$$\eta_r = \frac{L}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_2} = 1 - 1 = 0 \quad \text{quindi} \quad L = 0$$

Questo stabilisce l'impossibilità del moto perpetuo di seconda specie, cioè l'impossibilità di ottenere lavoro estraendo calore da una sorgente ad una sola temperatura.

Un'altra conseguenza riguarda la temperatura termodinamica assoluta, infatti anche considerando il ciclo ideale di Carnot, avrei:

$$\eta_c \leq 1 \quad \rightarrow \quad 1 - \frac{T_1}{T_2} \leq 1 \quad \rightarrow \quad -\frac{T_1}{T_2} \leq 0$$

Essendo $T_1 < T_2$, T_1 deve essere ≥ 0 altrimenti potrei avere un rendimento maggiore di 1, o se vogliamo avrei un numero positivo minore di zero. Un rendimento maggiore di 1 è impossibile, verrebbe contraddetto il Primo Principio perché avrei ottenuto più energia di quella assorbita. Quindi il minimo di T_1 è "0", è **lo zero assoluto**.

Lo zero assoluto corrisponde a $-273,15^\circ\text{C}$ ²⁶. Non è possibile raggiungere lo zero assoluto, anche se è possibile raggiungere temperature molto vicine ad esso: la minima temperatura raggiunta in un laboratorio è stata di circa mezzo miliardesimo di grado Kelvin ($T = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ K}$), mentre la minima temperatura "naturale" misurata sulla Terra è stata di circa -99°C nell'Antartide.

²⁶ Questo valore, che rappresenta la "distanza" fra lo zero assoluto (0 K) e la temperatura di congelamento dell'acqua (0 °C), è puramente casuale. L'origine è dovuta al fatto che, per comodità, è stata scelta una scala in cui l'intervallo di un grado fosse lo stesso sia per i gradi Kelvin che per i gradi centigradi, si ha cioè che $\Delta T = 1\text{K} = 1^\circ\text{C}$.

3.6. L'Entropia

Con i primi due principi della termodinamica abbiamo stabilito due comportamenti che riguardano le interazioni fra i corpi e le evoluzioni dei corpi stessi. Con il primo principio abbiamo stabilito che una certa grandezza (l'energia) si conserva, quindi resta costante nel tempo. L'energia assumerà varie forme...potrà essere energia potenziale, cinetica, termica, elettromagnetica, chimica, nucleare, ... e potrà avere qualunque scambio fra di esse, all'interno di un sistema o con l'esterno, ma alla fine il totale sarà rimasto lo stesso, per un sistema isolato.

Con il secondo principio abbiamo posto delle limitazioni a questi scambi di energia. Abbiamo visto che, per esempio, se ho due corpi, uno a temperatura più alta ed uno a temperatura più bassa, e li metto in contatto, avrò un passaggio di energia spontaneo fra i due, ma solo ed esclusivamente dal corpo più caldo a quello più freddo, ed alla fine, dopo un tempo molto lungo, i due corpi si troveranno alla stessa temperatura; non succederà mai che il corpo più caldo diventerà ancora più caldo e quello più freddo ancora più freddo.

Il secondo principio ci dice che c'è un'asimmetria nei processi naturali, con una direzione ben precisa. Ma ora sorge un problema: con due corpi a temperatura diversa è tutto semplice, basta applicare il secondo principio per sapere cosa succede... ma se il sistema è più complicato? Ci piacerebbe avere una grandezza da utilizzare che ci dicesse cosa succede e come.

E' un po' come quando abbiamo un oggetto nel campo gravitazionale terrestre: sappiamo che l'energia si conserva, che se ho un sasso in mano e lo lascio libero questo cadrà verso il basso. E che se lo tiro verso l'alto con un certo angolo salirà per un po' per poi ricadere più o meno lontano. Ma, se voglio calcolare bene cosa succede, cosa posso fare? In questo caso basta applicare le leggi di Newton, ho "inventato" delle grandezze che ho chiamato Forza, massa ed accelerazione e scrivendo la legge $F=ma$ posso calcolare quello che voglio ed insieme al principio della conservazione dell'energia posso sapere la velocità del sasso in ogni momento, dove arriva se lo lancio, qual è la massima altezza che raggiungerà etc.

Ma con i processi termodinamici? Abbiamo visto che la grandezza Energia non è sufficiente per descrivere quello che accade, ci sono dei processi che conservano l'energia ma che sono vietati dal secondo principio. Quindi dobbiamo trovare una nuova grandezza che descriva in modo quantitativo cosa succede nei processi naturali.

Questa grandezza è l'Entropia, la grandezza fondamentale per descrivere – quantitativamente - quasi tutti i fenomeni esistenti, in particolare per scoprire dove va a finire un sistema, anche molto complicato, se lasciato libero di evolversi. Il concetto di Entropia viene dato a partire dalla termodinamica, e potrà sembrare un po' complicato, non completamente intuitivo, ma con Boltzmann assumerà una forma molto più generale ed elegante. L'Entropia non sarà altro che una misura del "disordine" di un sistema.

3.6.1. L'Entropia: definizione termodinamica classica

L'entropia può essere definita in contesti molto diversi, anche se ovviamente equivalenti: ne posso dare una definizione classica, utilizzando le grandezze già definite in termodinamica e che fanno riferimento a proprietà macroscopiche dei sistemi fisici (Temperatura, Pressione, Volume, Quantità di Calore, Energia...) oppure posso darle una definizione microscopica, in cui per descriverla utilizzo grandezze microscopiche (la posizione e la velocità nello spazio di tutte le particelle che compongono il sistema). Vedremo come questa seconda definizione è molto più generale e si può estendere a sistemi anche non strettamente termodinamici. Posso inoltre dare una definizione dell'entropia anche nell'ambito della teoria dell'informazione, legandola al contenuto di *informazione* presente in un messaggio.

Vediamo la definizione classica, che non sembra per nulla intuitiva, anzi sembra abbastanza complicata: definisco l'entropia, che chiamerò S , come quella grandezza la cui variazione dS in una

trasformazione infinitesima reversibile è uguale al rapporto fra il calore assorbito e la temperatura assoluta a cui avviene la trasformazione²⁷.

Definizione classica di entropia: $dS = \frac{\delta Q}{T}$ (reversibile)

o anche²⁸: $\Delta S(\text{stato } 0 \rightarrow \text{stato } A) = S_A - S_0 = \sum_i \left. \frac{Q_i}{T_i} \right|_r = \int_0^A \left. \frac{\delta Q_i}{T_i} \right|_r$

Vediamo il significato di quello che abbiamo scritto. Intanto, diversamente da altre definizioni, c'è il fatto che la definizione di entropia è per la *differenza* di entropia in una certa trasformazione, sia essa infinitesima o no. Questo vuol dire che, per ora, il valore dell'entropia è definito a meno di una costante. Non è un problema. È simile a quello che abbiamo incontrato definendo l'energia potenziale gravitazionale. Quando alzo una massa sopra la superficie terrestre quello che posso calcolare è la *variazione* dell'energia potenziale della massa – che poi è uguale all'energia che devo spendere per compiere l'operazione – ma lo *zero* dell'energia potenziale può essere posto all'infinito (come fanno gli astronomi) o sulla superficie terrestre (come fanno altri fisici), il risultato non cambia. La cosa importante è che per fissare la costante dell'entropia dovrò scrivere il terzo principio della Termodinamica, ma questo lo vedremo più in là.

Ora ci possiamo chiedere perché utilizzare questa strana definizione, in cui combino la temperatura, che è una variabile di stato, con il calore scambiato, che invece dipende dal tipo di trasformazione.

Riprendiamo il risultato del teorema di Carnot, scritto per un ciclo reversibile.

$$\left. \frac{Q_1}{Q_2} \right|_r = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{che possiamo riscrivere così: } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{oppure: } \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

In generale, per uno scambio con molte sorgenti a temperatura T_i e inserendo dentro la quantità di calore scambiate Q_i il loro segno (in questo caso avevamo che Q_1 era negativo perché ceduto dal sistema):

$$\text{per un ciclo reversibile: } \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Ma questo ci dice che esiste una certa grandezza (il rapporto fra il calore scambiato e la temperatura a cui avviene lo scambio) che in un ciclo reversibile torna allo stesso valore iniziale... quindi è una variabile di stato. Questa nuova variabile di stato la chiamiamo entropia, e la definisco come sopra, oppure così:

$$S(\text{stato } A) = \left[\sum \frac{Q_i}{T_i} \right]_{\text{rev}} + c \quad \text{dove } c \text{ è una costante che dobbiamo ancora fissare}$$

Ma tutte le trasformazioni reali sono irreversibili, quindi che ce ne facciamo di una grandezza definita per i processi reversibili? Il punto è che la grandezza S è una variabile di stato, quindi il valore che assume è indipendente da come siamo arrivati a quello stato. Attenzione, questo è un punto delicato: S è una variabile di stato, ma per calcolarla devo utilizzare una trasformazione reversibile.

Vediamo come utilizzare questo fatto per trasformazioni qualunque. Riprendiamo il teorema di Carnot scritto per trasformazioni cicliche qualunque, quindi reversibili o irreversibili, ricordando che

²⁷ Attenzione: l'Entropia è una funzione di stato, quindi non è importante specificare il tipo di trasformazione, ma per calcolarla devo scegliere una trasformazione reversibile.

²⁸ Usiamo qui due notazioni formalmente nuove, ma semplici: il simbolo Σ indica che stiamo effettuando la "somma" di tanti termini, ognuno dei quali ha l'indice "i". Mentre l'integrale \int indica sempre una somma, ma fatta su termini molto piccoli, infinitesimi, al limite tendenti a zero.

l'uguale (=) indica le trasformazioni reversibili, mentre il segno maggiore o minore (>,<) indica quelle irreversibili:

per un ciclo: $\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2}$ che scriviamo: $\frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2}$ oppure: $\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \leq 0$ quindi: $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

Ora supponiamo che il ciclo che stiamo considerando passi da uno stato di equilibrio iniziale A ad uno stato di equilibrio finale B e che poi torni allo stato A. E supponiamo che l'andata (A→B) sia una trasformazione irreversibile, mentre il ritorno (B→A) sia reversibile (vedi figura).

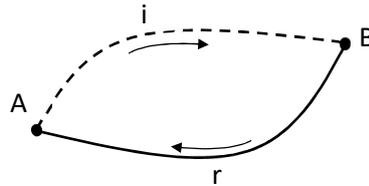


Fig. 3.5 Schema di un ciclo composto da una trasformazione irreversibile i (A→B) e da una reversibile r (B→A).

Quindi possiamo scrivere la relazione appena trovata: $\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_r}{T_r} \leq 0$, ma il termine $\frac{Q_r}{T_r}$ non è altro che la variazione di entropia dallo stato B allo stato A, quindi abbiamo che: $\frac{Q_i}{T_i} + S(A) - S(B) \leq 0$ oppure:

$$S(B) - S(A) \geq \frac{Q_i}{T_i} \quad \dots \text{siamo arrivati alla relazione fondamentale.}$$

Supponiamo infatti che il sistema sia termicamente isolato, cioè che non possa scambiare calore con l'esterno. In questo caso $Q_i = 0$, quindi:

$$S(\text{finale})_B - S(\text{iniziale})_A \geq 0 \quad \text{oppure} \quad S(\text{finale}) \geq S(\text{iniziale})$$

dove l'uguale vale solo per le trasformazioni reversibili, mentre il maggiore per tutte le altre.

Ecco la legge che esprime numericamente il secondo principio:

In un sistema isolato l'entropia non può mai diminuire, o aumenta o resta costante.

quindi

In un sistema isolato reale, quindi per trasformazioni irreversibili, l'entropia aumenta sempre.

Quindi ora sappiamo come decidere se una certa trasformazione sia possibile o no. Basta calcolare il valore dell'entropia iniziale e di quella finale. Se quella finale è minore di quella iniziale (ed il sistema è isolato) la trasformazione è impossibile. Oppure, in alternativa, possiamo prevedere il verso di una trasformazione spontanea: sappiamo che il verso sarà quello in cui aumenta l'entropia. Il secondo principio indica la direzione delle trasformazioni che avvengono in natura, e il calcolo dell'entropia ci fornisce la modalità per calcolare cosa succede e se la trasformazione sia reversibile o no.

Avendo definito il verso dei fenomeni naturali abbiamo definito anche il verso del tempo. Ecco la parte che mancava alla meccanica classica per descrivere il nostro universo. Le leggi della Meccanica valgono sempre per poche particelle e sono reversibili, introducendo molte particelle si "trova" l'irreversibilità e quindi nasce come proprietà emergente la direzione del tempo.

È importante notare come il nostro universo sia un sistema isolato, quindi l'entropia di tutto l'universo non può che aumentare.

Il fatto che si sia considerato un sistema isolato non è una limitazione. Anche se nessun sistema è perfettamente isolato termicamente (a parte l'intero l'universo) perché un sistema sia isolato è sufficiente che, durante la trasformazione che stiamo considerando, il sistema non abbia il tempo di scambiare calore con l'esterno. Per esempio, durante la fase di scoppio di un motore a benzina/diesel, la reazione è molto veloce, il sistema non ha modo di scambiare calore con l'esterno, quindi la trasformazione si può considerare quasi esattamente adiabatica, con scambio di calore nullo.

3.7. Entropia e probabilità

La grandezza entropia nella sua definizione classica ($S = Q/T$) si riferisce esclusivamente alle grandezze termodinamiche, descrivibili cioè dalle variabili che definiscono lo stato termodinamico di un corpo. E tramite il secondo principio possiamo dimostrare che questa grandezza, in un sistema isolato aumenta sempre. Resta tuttavia un dubbio di fondo: c'è una causa più profonda a questo aumento? Perché la natura sceglie questa direzione del tempo? Le descrizioni su basi statistiche della termodinamica ed in particolare dell'entropia, iniziate da J.C. Maxwell e da S.E. Boltzmann, portano ad una comprensione dei fenomeni microscopici che coinvolgono molte particelle e che hanno come naturale evoluzione il comportamento dei relativi sistemi macroscopici.

La definizione statistica dell'entropia, scritta da S.E. Boltzmann, è la seguente:

L'entropia di uno stato A è uguale a

$$S(A) = k_B \cdot \ln W(A)$$

Dove k_B è la costante di Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), e $W(A)$ la probabilità termodinamica associata allo stato A ²⁹.

È chiaro a questo punto che per capire la formula dobbiamo capire cosa sia la probabilità ed i termini legati alla teoria della probabilità. Faremo quindi un piccolo excursus per descrivere le relazioni fondamentali che stanno alla base della teoria della probabilità

3.7.1. Cenni di Teoria della probabilità

La teoria della probabilità è una teoria matematica che descrive il comportamento di sistemi in cui possono avvenire eventi casuali.

Definizione: un *evento* è qualunque fatto o avvenimento che, in linea di principio, può essere osservato o misurato. Esempi: lo sbocciare di un fiore, la scoppio di una bomba, la caduta di una foglia, la nascita di una stella, il risultato di una corsa di cavalli, il risultato del lancio di un dado...

Definizione: un *evento casuale* è un evento che può presentarsi con varie modalità, non controllabili direttamente. Esempi: il risultato del lancio di un dado, di una estrazione al lotto o di una giocata alla roulette, il lancio di una moneta

In particolare, la teoria della probabilità permette di fare delle previsioni sui possibili risultati medi di eventi casuali³⁰.

²⁹ A rigore $W(A)$ non è la probabilità associata allo stato A , ma il numero di stati dinamici che corrispondono allo stato A , ma questo numero è proporzionale alla probabilità. Vedi in seguito.

³⁰ Spesso si utilizzano indifferentemente due termini che non sono per nulla equivalenti. La probabilità e la statistica. La probabilità è una teoria matematica che ci permette di valutare *a priori* i risultati di un evento casuale.

La teoria della probabilità, nata intorno al 1600, ha avuto vari sviluppi in particolare per quel che riguarda la formalizzazione del concetto di probabilità. Senza addentrarci in sottigliezze formali, ne riportiamo qui alcuni esempi:

1. J. Bernouilli-P.S. Laplace: definizione classica (~1750).

Definizione: La probabilità di un evento si può calcolare come il rapporto fra il numero di eventi favorevoli e il numero di tutti gli eventi possibili, supponendo che gli eventi siano equiprobabili³¹.

2. A-N. Kolmogorov: definizione assiomatica (1933). Kolmogorov scrive tre assiomi che definiscono le proprietà di una certa grandezza chiamata *probabilità*, tutto il resto segue coerentemente.

3. B. de Finetti (1906-1985), definizione soggettivista (1930-1950): definisce la probabilità in relazione ad un ipotetico comportamento umano: *la probabilità è la misura del grado di fiducia che un individuo coerente assegna al verificarsi di un dato evento in base alle sue conoscenze.*

Vediamo qualche esempio pratico utilizzando la definizione classica di probabilità che è particolarmente semplice da capire e da utilizzare specie per un evento che abbia un numero finito di eventi possibili.

$$P(\text{di un evento } E) = P(E) = \frac{\text{numero } n \text{ di eventi favorevoli}}{\text{numero } N \text{ di eventi possibili}} = \frac{n}{N}$$

Esempio 1: Risultati del lancio di un dado a 6 facce ideale (perfetto, non truccato).

Le N modalità dell'evento sono tutti i risultati possibili: {1, 2, 3, 4, 5, 6} → N = 6

$$P(\text{che esca } 3) = P(3) = \frac{1}{6} = 17\%$$

$$P(\text{che esca un numero pari}) = P(\text{pari}) = P(2 \text{ o } 4 \text{ o } 6) = \frac{3}{6} = \frac{1}{2} = 50\%$$

Esempio 2: risultati del lancio contemporaneo di due monete a due facce (T, C).

I risultati possibili sono: TT, TC, CT, CC, quindi N=4.

$$P(\text{due croci}) = P(CC) = \frac{1}{4} = 0,25 = 25\% \quad \text{oppure} \quad P(1 \text{ testa e } 1 \text{ croce}) = P(CT, TC) = \frac{2}{4} = 0,50 = 50\%$$

3.7.2. Calcolo dell'entropia con la formula di Boltzmann.

Vediamo ora come si utilizzano queste regole per calcolare l'entropia di un sistema utilizzando la formula di Boltzmann:

$$S(A) = k_B \cdot \ln W(A)$$

La grandezza $W(A)$ è un numero uguale alle molteplicità della configurazione A ottenuta per un certo evento E, cioè al numero di **microstati** compatibili con il **macrostato** A.

Vediamo di chiarirlo con un esempio. Supponiamo di avere 4 monete [Testa, Croce], ed una scacchiera con $2 \times 2 = 4$ caselle. L'operazione con cui creo ogni evento è questa: lancio le monete una alla volta e le metto una per casella. Ogni evento E corrisponderà al lancio delle 4 monete ed alla registrazione di come andranno a disporsi nelle 4 caselle della scacchiera, se con una Testa T oppure una croce C.

Il microstato: è ogni disposizione diversa che posso ottenere fra tutte le possibili.

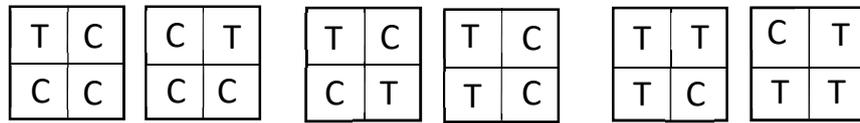
La statistica è la scienza che, utilizzando i risultati di eventi casuali, quindi dei risultati *a posteriori*, ne inferisce le proprietà *statistiche* per risalire o al modello probabilistico sotteso e alla stima dei suoi parametri essenziale per poter fare previsioni future e/o analizzare matematicamente i risultati ottenuti.

³¹ Attenzione, questo è un loop logico: nella definizione di probabilità si usa il termine *equiprobabile*.

Il Macrostatò: è lo stato macroscopico che decido di osservare e di cui voglio calcolare la probabilità.

Il numero dei microstati è il numero di tutte le disposizioni diverse che posso ottenere per ogni Macrostatò.

Il numero totale dei microstati è la somma di tutte le disposizioni diverse che posso ottenere.



Macrostatò: 1T 1T 2T 2T 3T 3T

5.1 Una scacchiera con $2 \times 2 = 4$ caselle e alcuni possibili risultati del lancio delle 4 monete. Da sinistra verso destra si vedono 3 possibili Macrostatò: 1T, 2T, 3T, ognuno rappresentato da due dei possibili microstati corrispondenti.

Per esempio, in questo caso considero come Macrostatò il numero di Teste ottenute in 1 lancio delle 4 monete nelle 4 caselle (senza considerare la disposizione microscopica, cioè quella nelle singole celle).

I Macrostatò, cioè il numero delle Teste ottenibili sono 5: 4T, 3T, 2T, 1T, 0T

Ecco lo schema di tutti i risultati possibili:

	TT	OT TO TT TT	TT TO TO OT OO OT
	TT	TT TT OT TO	OO TO OT OT TT TO
Macrostatò:	4T	3T	2T	1T	0T
# dei microstati	1	4	6	4	1
	W(4T)	W(3T)	W(2T)	W(1T)	W(0T)

Il numero totale di microstati è $W_{TOT} = 1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16 = \Sigma W(T)$ e da questo si può anche calcolare la probabilità associata ad ognuno dei possibili eventi (dei possibili macrostatò).

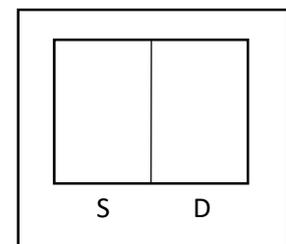
$$P(E) = \text{Probabilità dell'evento}^{32} E = \frac{W(E)}{W_{TOT}}$$

Esempio:

$$P [2T] = 6/16 = 0,375 = 37,5\%$$

Il caso delle 4 monete è identico al caso:

- Ho N molecole (le N monete)
- Suppongo di avere uno spazio diviso idealmente in 2 volumi uguali, quello a sinistra (S) e quello a destra (D).
- Se "lancio" le molecole a caso, quale è la probabilità di trovare un numero di molecole N_S a sinistra? Supponiamo di avere $N = 4$ molecole:



5.2 Spazio diviso in due volumi uguali

³² $W(E) = \binom{N}{n_T^0} = \frac{N!}{n_T^0!(N-n_T^0)!}$

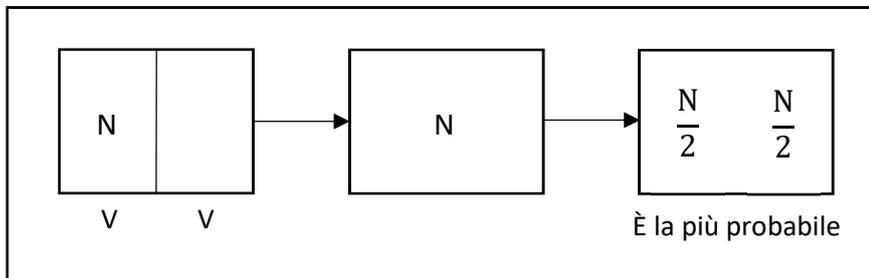
N_S	N_D	# dei microstati $W(N_S)$	S/K_B $\ln W(N_S)$	$P(W) = P(N_S)$ $\frac{W(N_S)}{W_{TOT}}$
Macrostato 0	4	1	0	6,25%
" 1	3	4	1,386	25%
" 2	2	6	1,792	37,5%
" 3	1	4	1,386	25%
" 4	0	1	0	6,25%
		$W_{TOT} = 16$	Entropia/ K_B	100% Somma delle P

Si vede che il massimo della probabilità (il 37,5%) ce l'ho nel caso in cui abbia 2 molecole a sinistra e 2 a destra. **Questo è anche il massimo dell'entropia.**

$$P(N_S) = \frac{W(N_S)}{W_{TOT}} \quad S(N_S) = k_B \ln W(N_S)$$

Ma è vero che $S = \sum \frac{Q_i}{T_i} = k_B \ln W$?

Esempio: espansione libera di N molecole da $V \rightarrow 2V$. Se tolgo il separatore:



5.3 Cosa succede se tolgo il separatore e lascio le N molecole libere di muoversi nello spazio 2V

- **Calcolo termodinamico (vedi anche i grafici a al paragrafo 5.1)**

N molecole; $V_{iniziale} = V$; $V_{finale} = 2V$

$$\Delta U = 0 \rightarrow \delta Q = \delta L$$

$$\Delta S(\text{termodinamico}) = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{dL}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int \frac{nRdV}{V} = Nk_B \ln \frac{V_{finale}}{V_{iniziale}} = Nk_B \ln 2$$

- **Calcolo statistico**

Calcolando W_i ; W_f

$W_i = 1$ (vedi caso precedente) $\rightarrow \ln W_i = 0$

$$W_f = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \rightarrow \ln W_f = \ln N! - 2 \cdot \ln \left(\frac{N}{2}\right)! = N \cdot \ln 2 \quad (\text{per il calcolo vedi la nota}^{33})$$

$$\text{Quindi: } \Delta S(\text{statistico}) = S(\text{finale}) - S(\text{iniziale}) = Nk_B \ln 2 - 0 = Nk_B \ln 2$$

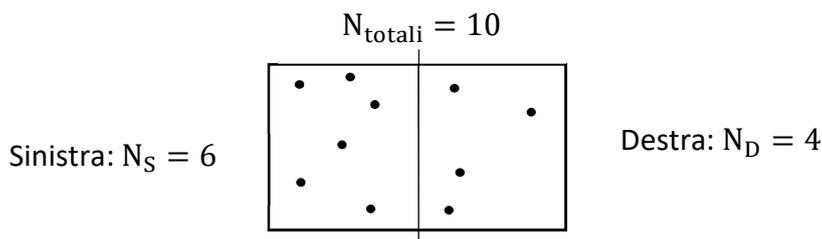
3.6.2. Grafici Entropia-Probabilità

Supponiamo di inserire N molecole identiche in una scatola (divisa idealmente in due parti: Sinistra e Destra). Nella figura, per esempio, abbiamo $N = 10$ molecole, 6 a sinistra e 4 a destra.

Supponiamo che il sistema sia in contatto con una sorgente a temperatura T . Supponiamo ora di lasciare evolvere il sistema liberamente, e di aspettare un tempo sufficiente perché il sistema raggiunga l'equilibrio.

Nota: l'equilibrio sarà un equilibrio dinamico, cioè le molecole non saranno mai ferme, ma i valori medi delle varie grandezze che caratterizzano il sistema saranno costanti nel tempo.

Quello che si vuole mostrare graficamente è che la configurazione più probabile sarà quella con il massimo valore dell'Entropia, e che le configurazioni diverse saranno molto improbabili, al limite impossibili se il numero di particelle è sufficientemente grande.



5.4 Scatola divisa in due parti con $N = 10$ molecole. Esempio di una delle tante distribuzioni casuali delle N molecole fra Destra e Sinistra.

Ci si chiede, all'equilibrio:

Domanda 1: Quale sarà la configurazione più probabile per le posizioni delle molecole?
Cioè la densità "locale" del gas?

Domanda 2: Quale sarà la configurazione più probabile per le velocità delle molecole?

Risposta 1: La disposizione sarà uniforme, la densità anche.

Risposta 2: La velocità NON sarà uniforme, la distribuzione delle velocità sarà descritta dalla relazione di Maxwell-Boltzmann; la velocità più probabile è una funzione della Temperatura e della massa delle molecole.

In figura sono mostrate tre differenti distribuzioni delle velocità, calcolate per tre diverse temperature [-100°C , 20°C e 600°C], nel caso la molecola sia di Ossigeno.

In ordinata è indicato il numero n di molecole che si troverebbero in un intervallo fra v e $v + dv$. In ascissa il modulo v della velocità delle molecole.

³³Se N è grande si può usare l'approssimazione: $\ln N! = N \cdot \ln N - N$

Si può vedere come, data una temperatura, esiste un valore ben preciso, che è il più probabile, per la velocità media delle molecole (il massimo della curva). E si vede che anche all'equilibrio si possono trovare molecole con velocità molto differenti dal valor medio, cioè il fatto che esista una temperatura per le molecole legata alla loro velocità media non vuol dire che non esistono molecole con velocità diversa. Ma queste molecole seguono una distribuzione ben precisa, più mi allontano dal valor medio, meno saranno (in %) le molecole che trovo.

Manca il grafico.....distribuzione maxwelliana per due diverse velocità

Inserisco $N = 10$ molecole identiche in una scatola divisa idealmente in due parti uguali, sinistra e destra.

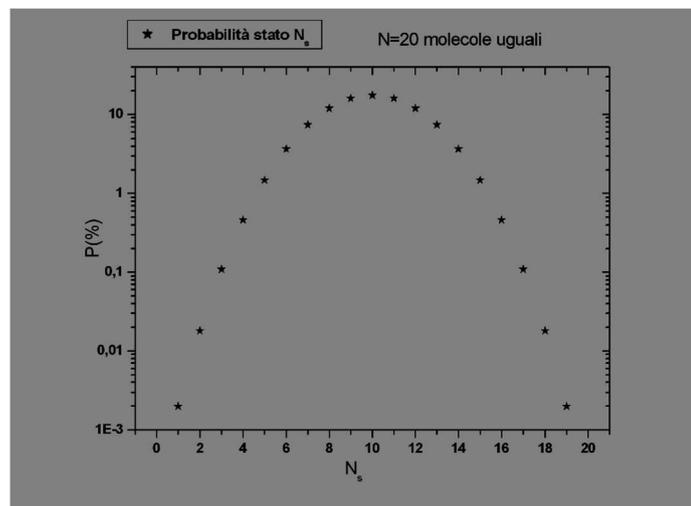
Quale sarà la configurazione più probabile se le lascio libere di muoversi?

In figura la simulazione per $N = 10$; in ordinata c'è la probabilità corrispondente allo stato indicato sull'asse delle ascisse ($N_S =$ numero di molecole a Sinistra).

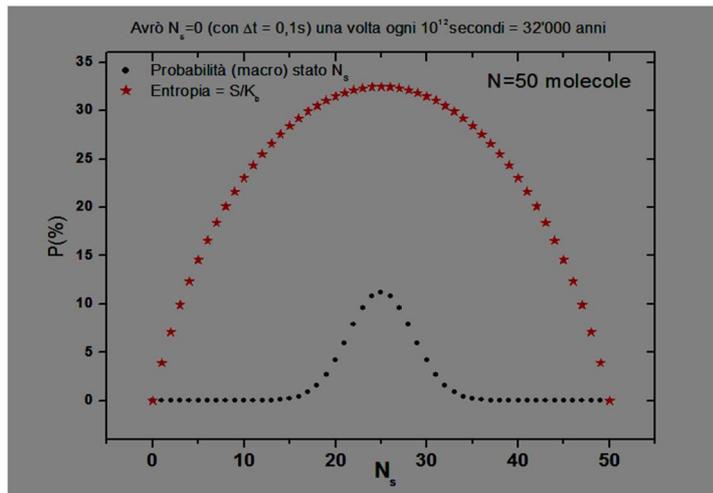
La configurazione più probabile, con $P = 25\%$, è quella con 5 molecole a sinistra e 5 a destra. Quella più probabile è anche quella con Entropia maggiore (stelle). Il sistema evolve naturalmente verso lo stato di massima entropia.

Manca il grafico

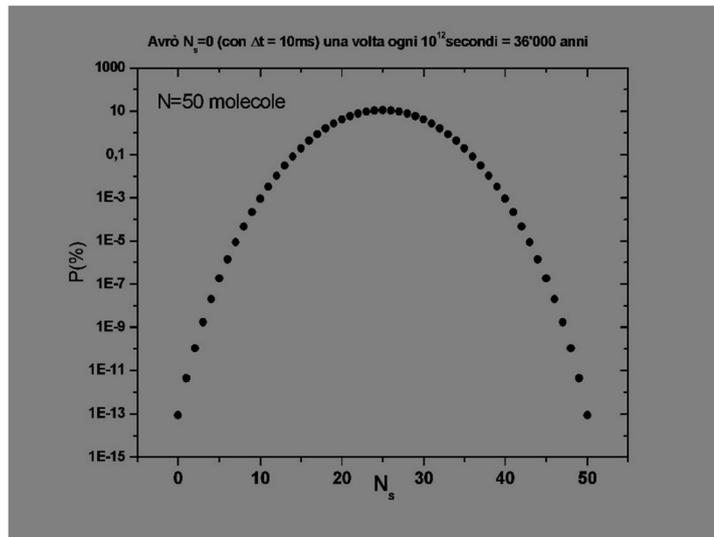
Con $N = 20$ molecole: la configurazione più probabile è quella di 10 molecole a sinistra e 10 a destra



$N = 50$ molecole, scala verticale lineare



Se suppongo di avere una interazione ogni 0,1 secondo (quindi ogni decimo di secondo avrò una nuova configurazione) la configurazione con $N_s = 0$, cioè con tutte le molecole a sinistra ce l'avrò una volta ogni 32'000 anni.



N = 50 molecole, scala verticale logaritmica

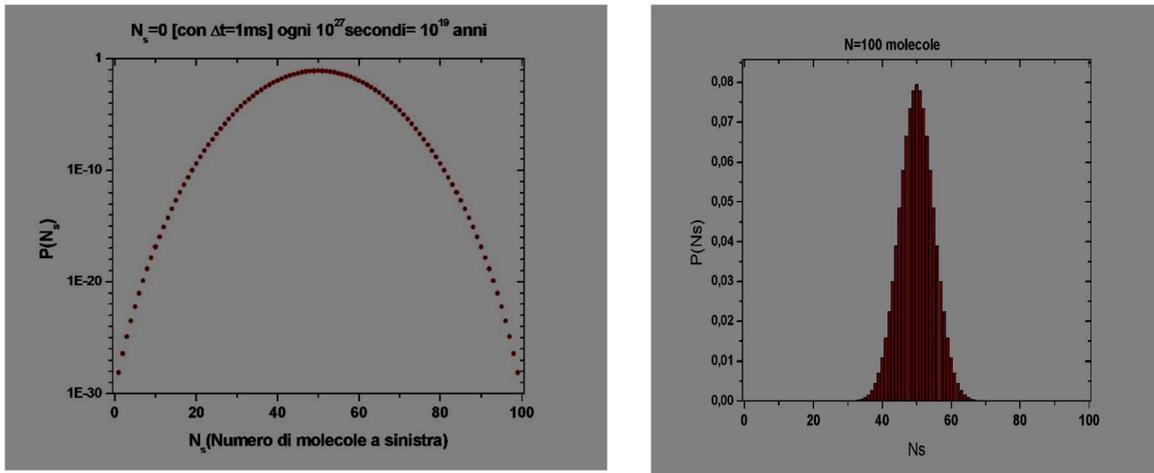
N=100 molecole

Con $N = 100$ molecole, supponendo una configurazione diversa ogni millesimo di secondo, devo aspettare 10^{19} anni per trovarle tutte a sinistra!

Quanti sono 10^{19} anni? L'Età dell'universo è di circa 10^{10} anni.

$10^{19} = 10^{10} \times 10^9 \dots$ è un miliardo di volte l'età dell'Universo.

L'evento $N_s = 0$ è "praticamente" impossibile. E sto considerando "poche" particelle, solo 100, mentre in un sistema macroscopico sono dell'ordine del numero di Avogadro, quindi dell'ordine di 10^{23} .

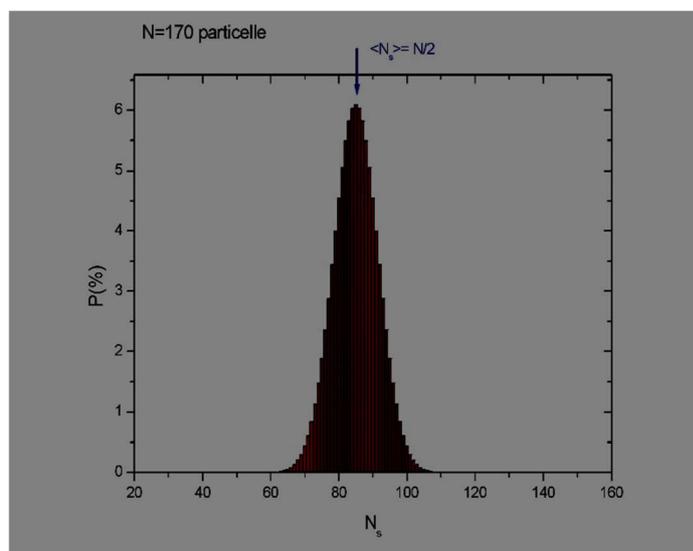


Con **$N = 170$ molecole**, la distribuzione starà tutta "intorno" al valore medio, $\langle N \rangle = 85$. E' molto improbabile trovarne meno di 40 a sinistra, praticamente impossibile trovarne zero.

$P(N_s < 40) = 4 \cdot 10^{-11}$ con 1 urto ogni 1 ms devo aspettare $t = \Delta t / P = 1 \cdot 10^{-3} / 4 \cdot 10^{-11} \sim 1$ anno

$P(N_s < 30) = 5 \cdot 10^{-17}$ con 1 urto ogni 1 ms devo aspettare $t = \Delta t / P = 1 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-17} \sim 670'000$ anni

$P(N_s < 20) = 6 \cdot 10^{-25}$ con 1 urto ogni 1 ms devo aspettare $t = \Delta t / P = 1 \cdot 10^{-3} / 6 \cdot 10^{-25} \sim 4'000$ età dell'universo



Considerando che un corpo "macroscopico" avrà un numero di particelle dell'ordine del Numero di Avogadro ($6 \cdot 10^{23}$), è evidente che il numero è talmente alto che all'equilibrio avrà sempre e solo distribuzione più probabile, con piccolissime deviazioni dal valor medio.

3.7. Entropia e Informazione

A: Sistema Fisico//Evento

- ❖ Termodinamica: $S(A) \stackrel{\text{def}}{=} \left[\sum \frac{Q_i}{T_i} \right]_{\text{rev } 0 \rightarrow A} + S(0)$ Cambia solo l'origine, non le differenze

Nota. $S(0 \text{ K}) = 0$ è il III Principio della Termodinamica

"O" e "A" sono stati di Equilibrio = i parametri macroscopici che descrivono il sistema non dipendono dal tempo, sono costanti.

- ❖ Statistica: $S(A) \stackrel{\text{def}}{=}} k_B \ln W(A) + c$

$W(A)$: numero di microstati

$$P(A) = \text{probabilità di } A = \frac{W(A)}{N_{\text{TOT}}} = \ln P(A) = \ln \frac{W(A)}{N_{\text{TOT}}} = \ln W(A) + \text{costante} = 1$$

$$[P \rightarrow \text{grado di fiducia} \propto \frac{1}{\text{grado di incertezza}}]$$

- ❖ Informazione [Shannon, 1948]: Shannon definisce la quantità di Informazione contenuta in un messaggio come proporzionale a -l'Entropia:

$$I_A = -\frac{S(A)}{k_B} \propto -\ln P(A) = \frac{1}{\ln(A)} \propto \frac{1}{P(A)}$$

Quindi la quantità di informazione contenuta in un messaggio è tanto maggiore quanto minore è la probabilità del messaggio, e viceversa. Vediamo qualche esempio:

a) P grande → I è piccola:

Se mi rivolgo ai miei studenti, le seguenti affermazioni sono quasi ovvie, hanno tutte un'altissima probabilità di essere vere, quindi contengono poca informazione.

- La maggioranza di voi è di nazionalità italiana.
- Venerdì prossimo farò lezione (faccio sempre lezione di venerdì).
- Voi possedete almeno un cellulare.

b) P piccola → I è grande:

Ora le informazioni sono molto improbabili, il contenuto di informazione è molto maggiore:

- Non farò più lezione venerdì
- Nessuno di voi è di nazionalità italiana
- Lei ha ricevuto una telefonata da sua sorella

Quindi si parla anche di Autoinformazione.

Definizione: Autoinformazione = quantità di incertezza associata all'evento (allo stato) $[A] = \log_2 \frac{1}{P_A}$

Shannon scrive la misura della quantità di informazione contenuta in un messaggio come logaritmo in base 2 dell'inverso della probabilità di occorrenza di quel messaggio:

$$I_A = \log_2 \frac{1}{P_A} = \log 1 - \log P_A = 0 - \log P_A = -\log W(A) = -\frac{S(A)}{k_B} + c$$

Utilizzare il logaritmo in base 2 cambia solo l'unità di misura rispetto al logaritmo in base 10 o in base "e", ma è comodo

In un sistema chiuso (isolato):

- L'entropia S aumenta sempre.
- La quantità di informazione I diminuisce sempre

Unità di misura dell'informazione

La più semplice è quella legata a 2 stati possibili

[0; 1] // [SI - NO] // [Invio; NON Invio]

(Se so che posso ricevere solo 1 stato con sicurezza, non ho nessuna informazione)

$$N_{\text{stati}} = 2 \quad P(\text{stato}) = P \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} SI \\ NO \end{pmatrix} = \frac{1}{2}$$

L'informazione legata al ricevimento di uno dei due stati con $P(\text{stato}) = \frac{1}{2}$ è:

$$I(0) = I(1) = \log_2 \frac{1}{P(0)} = \log_2 1 - \log_2 P(0) = 0 - \log_2 \frac{1}{2} = \log_2 2 = 1 \text{ bit}$$

U = 1 bit è la minima quantità di informazione in grado di indicare una di due possibilità (Anche chiamata "auto informazione")

Un messaggio da tante più informazioni è composto, quanto meno è "probabile" il messaggio
 $I = -\log_2 p$

		(numero di bit)
1 bit; moneta (T; C); 0, 1	$p = 1/2$: esci stasera? SI-NO	1
Dado [1,2...6]	$p = 1/6$: 6:NO 1: Lu 2: Ma 3: Me ...	2,58
1 lettera alfabeto $\begin{pmatrix} a \dots z \\ 1 \dots 26 \end{pmatrix}$	$p = 1/26$ 1:NO/2.....7giorno/ 8-11 ore/12-17 cosa	4,7

Una parola di 5 lettere "qualunque":

(con ripetizioni) $D'(N, K) = D'(26, 5) = 26^5 = 11'880'000$ 23,5

(senza ripetizione) $\frac{N!}{(N-k)!} = \frac{26!}{21!} = 8'000'000$ 22,9

Va notato che a questo punto posso attribuire alla grandezza "informazione" le caratteristiche dedotte per la grandezza $-(\text{meno})$ entropia. Quindi avrò una direzione nell'evoluzione libera dell'informazione

In un sistema chiuso (isolato):

- L'entropia S aumenta sempre.
- La quantità di informazione I diminuisce sempre.

In questo senso un sistema è veramente isolato se, oltre e non scambiare energia o lavoro tramite le trasformazioni strettamente termodinamiche, non scambia neppure Informazione con l'esterno.

In tutto quanto detto sopra non si è mai parlato della perdita di informazione legata alla decodifica del segnale da parte di chi lo riceve. Ma questo andrebbe oltre gli scopi di questo libro.

3.7.1. Informazione – definizioni varie (di vari autori)

- Informazione. La causa di una reazione all'ambiente

- L'informazione è ciò che, per un osservatore o un recettore posto in una situazione in cui si hanno almeno due occorrenze possibili, supera un'incertezza e risolve un'alternativa, cioè sostituisce il noto all'ignoto, il certo all'incerto.

In altre parole, essa riguarda il contesto in cui i dati sono raccolti, la loro codifica in forma intellegibile e il significato attribuito a tali dati.

- L'informazione collegata ad un simbolo è definita come

$$I = \ln\left(\frac{1}{P}\right) = -\ln P = -\frac{S}{k_B}, \text{ dove } P_i \text{ è la probabilità di trasmissione di quel simbolo.}$$

- Information is a message received and understood.

- Contenuto di un messaggio. Con tale significato il termine viene utilizzato nella scienza che studia i canali di trasmissione dei messaggi.

- Fisher information. This is used in application of statistics to estimation theory and to science in general. Fisher information is thought of as the amount of information that a message carries about an unobservable parameter. It can be computed from knowledge of the likelihood function defining the system. For example, with a normal likelihood function, the Fisher information is the reciprocal of the variance of the law.

- Information is any type of pattern that influences the formation or transformation of other patterns.

- Record: "information created, received, and maintained as evidence and information by an organization or person, in pursuance of legal obligations or in the transaction of business"

- Shu-Kun Lin : Information is the amount of the data after data compression.

- G. Bateson: a difference which makes a difference.

- Peirce's theory of information was embedded covered by the concepts of denotation and extension, on the one hand, and by connotation and comprehension on the other. In his wider theory of symbolic communication he called the *semeiotic*, now a major part of semiotics. For Peirce, information integrates the aspects of signs and expressions separately

- Claude E. Shannon, for his part, was very cautious: "The word 'information' has been given different meanings by various writers in the general field of information theory. It is likely that at least a number of these will prove sufficiently useful in certain applications to deserve further study and permanent recognition. It is hardly to be expected that a single concept of information would satisfactorily account for the numerous possible applications of this general field." (Shannon, 1993).

Thus, following Shannon, Weaver supported a tripartite analysis of information in terms of (1) technical problems concerning the quantification of information and dealt with by Shannon's theory; (2) semantic problems relating to meaning and truth; and (3) what he called "influential" problems concerning the impact and effectiveness of information on human behaviour, which he thought had to play an equally important role. And these are only two early examples of the problems raised by any analysis of information.

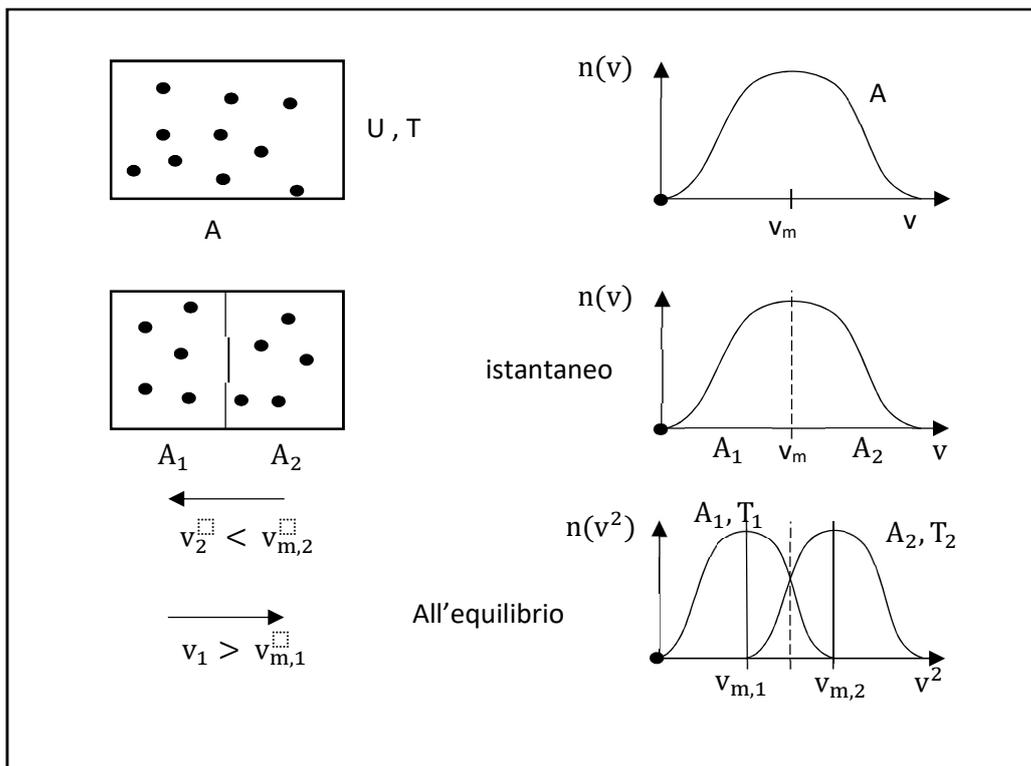
- Floridi: four kinds of mutually compatible phenomena are commonly referred to as "information":
 - o Information about something (e.g. a train timetable)
 - o Information as something (e.g. DNA, or fingerprints)
 - o Information for something (e.g. algorithms or instructions)
 - o Information in something (e.g. a pattern or a constraint).
- The word "information" is commonly used so metaphorically or so abstractly that the meaning is unclear.
- Un'informazione è una coppia costituita:
 - o da una rappresentazione materiale (che ne costituisce il formante)
 - o da un insieme di interpretazioni (che ne costituiscono il formato), la cui natura, evenemenziale, consiste in un cambiamento di stato che, tramite l'occorrenza di tale rappresentazione materiale, provoca l'attivazione del corrispondente campo interpretativo, secondo le regole fissate da un codice prestabilito.
- La quantità di informazione è una misura espressa in bit della libertà di scelta di cui si dispone nello scegliere un messaggio dall'insieme di quelli disponibili, anche se senza significato.
-

3.8. Il diavoleto di Maxwell

L'ipotesi è che un "diavoleto" che può comandare l'apertura e la chiusura di una fenditura che si muove senza attrito, potrebbe, facendo passare solo le molecole più "calde" del valor medio, cioè con velocità v^2 maggiore della velocità quadratica media $\langle v^2 \rangle$, per esempio quelle che vanno da sinistra verso destra, arrivare ad una situazione in cui la parte destra si è riscaldata e la parte sinistra raffreddata.

Il diavoleto otterrebbe così, partendo da un gas ad una sola temperatura, un gas a due temperature diverse, da cui potrebbe ottenere del lavoro. Questo sarebbe in contraddizione con il secondo principio della Termodinamica. Il paradosso si risolve osservando che il "diavoleto" per sapere se una molecola sia calda o fredda deve "misurarla" o in ogni caso deve ricevere l'informazione sul suo stato. Questo richiede energia, pari almeno a quella che riotterrebbe in seguito. Quindi non può ricavare un'energia maggiore di zero.

Avere o ottenere una informazione costa energia, sempre.



7.1 Schema di quello che succede nell'ipotesi del "diavoletto" formulata da Maxwell