

A.I.F.

Luigi Stefanini

Sezione di MANTOVA

QUESTIONI DI TERMODINAMICA

A CURA DI LEDO STEFANINI

CORSO DI AGGIORNAMENTO SU
TERMODINAMICA CLASSICA:
RIVISITAZIONE CRITICA

PROMOSSO DAL CONSORZIO UNIVERSITARIO
MANTOVANO

OTTOBRE - DICEMBRE 1994

PRESENTAZIONE

Questo fascicolo è nato nell'ambito del corso di aggiornamento su "Rivisitazione Critica della Termodinamica Classica" che si è svolto a Mantova tra ottobre e dicembre del 1994.

Si è trattato di un fatto importante per la scuola mantovana: per la prima volta un corso per insegnanti è nato dalla collaborazione tra le scuole, il Provveditorato agli Studi e l'Università di Mantova che si sta sviluppando come gemmazione dell'Ateneo di Pavia.

Non a caso si è trattato di un corso di fisica e, in particolare, di termodinamica. Nella terra di Galileo l'insegnamento della fisica nelle scuole secondarie non si colloca ad un livello paragonabile a quello degli altri paesi culturalmente ed industrialmente avanzati. E anche questo è un aspetto dell'inadeguatezza culturale con cui l'Italia si prepara ad affrontare i gravi problemi che si porranno all'inizio del nuovo secolo. La fisica, per sua natura, presenta un duplice aspetto: è la porta attraverso la quale bisogna passare per fare della tecnologia, ma è anche un atteggiamento concettuale, una disponibilità a riflettere sulla natura e a porsi delle domande sulla concezione del mondo.

Nelle scuole si tende a suggerire l'idea della fisica come un insieme di concezioni compiute e finite, di fronte alle quali lo studente (e l'insegnante) non può assumere altro atteggiamento che quello dell'apprendimento passivo. In realtà non è così. Ammesso che esista qualcosa che va sotto il nome di "FISICA CLASSICA", è certo che il significato di questa espressione per i fisici è mutato con gli anni. E continua a mutare. L'astrofisico che si occupa attualmente di asteroidi utilizza la meccanica classica come faceva Lord Kelvin nel secolo scorso, ma i significati che attribuiscono allo strumento concettuale che utilizzano sono molto diversi. Lo stesso si può dire per l'elettromagnetismo: un moderno testo di elettromagnetismo espone le equazioni di Maxwell; ma il modo di intendere oggi il mirabile paradigma concettuale che si suole associare al nome del grande fisico scozzese è radicalmente diverso da quello del suo ideatore.

Così la fisica è un organismo vivo non solo perché elabora nuove teorie, ma perché anche le vecchie acquistano significati nuovi, alla luce di nuove strutture concettuali. Questo è particolarmente evidente per la "scienza del calore" che ha subito tali trasformazioni che oggi ben pochi saprebbero riconoscerne le radici negli scritti di Carnot. Non solo, ma nuove teorie consentono di vedere aspetti nascosti dei modelli classici. Si pensi alla semplicità e alla bellezza che la meccanica statistica classica acquista quando la si studia in parallelo alle statistiche quantistiche.

Tutto questo per tentare di convincere i miei colleghi insegnanti che l'ambiente concettuale con cui hanno a che fare non è costituito da materiali da gipsoteca; al contrario, si tratta di domini culturali vivi con i quali vale la pena di misurarsi.

In particolare, in un momento storico in cui l'intero pianeta si trova ad affrontare problemi vitali come l'esaurirsi delle risorse energetiche, il crescente inquinamento e un aumento generalizzato della temperatura media che appare ormai accertato, risulta naturale riflettere sui fondamenti concettuali del nostro modo di trasformare (e degradare) l'energia. Sarà un contributo modesto, ma essenziale, alla formazione di cittadini che sappiano, in futuro, assumere decisioni importanti con cognizione di causa.

Mantova, 20 gennaio 1994

Ledo Stefanini

TRE QUESTIONI SCOTTANTI

di LEDO STEFANINI

1.LA DEFINIZIONE DI TEMPERATURA

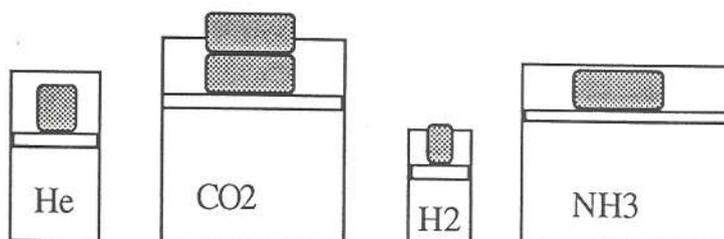
1.1.LA SCALA DEL GAS PERFETTO

Al principio vi è la *SENSAZIONE*: toccando, siamo quasi sempre in grado di distinguere, tra due corpi, il più caldo dal più freddo. Osservo anche che, all'aumentare della *temperatura*, il volume dei corpi, generalmente, aumenta. Questo mi permette di costruire un *TERMOSCOPIO*: ad esempio, un'ampolla con un capillare, contenente mercurio.



Non mi preoccupo di associare dei numeri al livello del mercurio: lo strumento serve solo a stabilire se due corpi si trovano o no alla stessa temperatura. Dirò che due corpi hanno la stessa temperatura se nel termoscopio, posto a contatto dell'uno e poi dell'altro, il livello del liquido è lo stesso.

A questo punto posso utilizzare una serie di contenitori a volume variabile (ad esempio, cilindri dotati di stantuffo) contenenti gas diversi:

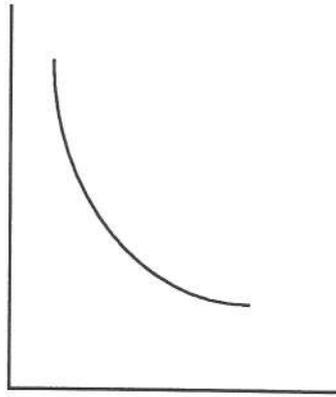


Poniamo anche che questi contenitori abbiano pareti buone conduttrici di calore, in modo che la temperatura all'interno si mantenga uguale a quella dell'esterno che possiamo immaginare come un grandissimo bagno d'acqua la cui temperatura rimane costante, almeno per tempi ragionevolmente lunghi. Il nostro termoscopio ci consente di controllare se è effettivamente così. A questo punto possiamo controllare che, per ogni gas, non vi è un

solo stato di equilibrio: per ognuno possiamo variare la pressione ad arbitrio, cambiando i pesi appoggiati sul pistone. Si osserva così che, per ogni gas, vi è una famiglia di coppie di valori possibili di volume e pressione:

(p_1, V_1) (p_2, V_2) (p_3, V_3) ecc.

Riportando queste coppie in un diagramma p-V otteniamo grafici di questo genere:



diversi per ogni gas. Tuttavia, se si diminuisce la densità dei gas utilizzati, si osserva che il grafico ha la stessa forma per tutti e può essere descritto dalla relazione

$$pV = \text{costante}$$

a prescindere dalla natura chimica del gas.

Il valore della costante varia da contenitore a contenitore; ma è lo stesso se si uguaglia il numero delle moli. Varia anche al variare della *temperatura*: cosa che possiamo controllare con il nostro termostato. Se si lavora con una sola mole di gas a bassa densità e se il bagno è di acqua e ghiaccio il valore della costante è

$$22,4 \text{ Atm litro.}$$

Se si lavora in un bagno di acqua bollente diventa

$$30,6 \text{ Atm litro.}$$

Risulta allora naturale prendere il prodotto pV (per una mole di gas perfetto) come misura della *temperatura*. Si definisce quindi

$$T \propto pV$$

Inoltre, per motivi affettivi, si stabilisce che la temperatura della granita sia 273,2 K.

Con ciò è definita una scala delle temperature che possiamo chiamare "del gas perfetto". Per passare dal prodotto pV al valore della temperatura basta moltiplicare per

$$R = \frac{22,4}{273} = 0,082$$

se si misurano i volumi in litri e le pressioni in atmosfere, unità un po' desuete ma che ci sono care.

Nulla ci avrebbe impedito di prendere come misura della temperatura altre funzioni di pV, come ad esempio

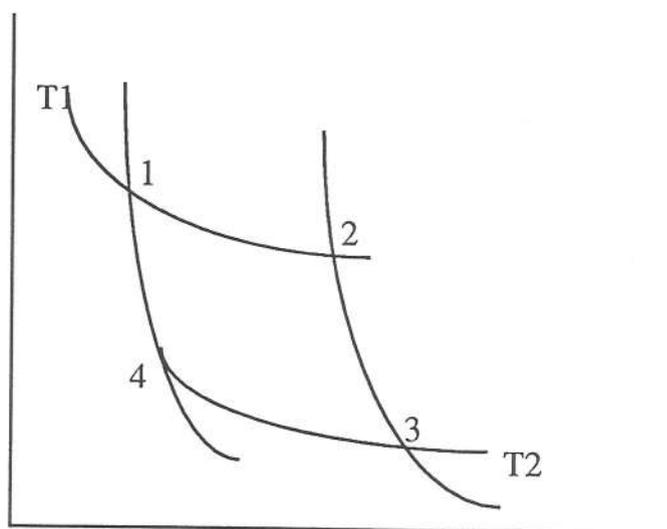
$$\sqrt{pV} \quad \text{o} \quad (pV)^2 \quad \text{o} \quad \frac{1}{pV}$$

La scelta sarebbe egualmente legittima.

1.2. LA SCALA TERMODINAMICA

1.2a. IL RENDIMENTO DELLA MACCHINA DI CARNOT

La macchina di Carnot lavora reversibilmente sul gas perfetto.



Trasformazione 1=>2

Isoterma alla temperatura T_1 : $DU=0$,

$$Q_{12} = L_{12} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Trasformazione 2=>3

Adiabatica: $Q=0$; $L_{23}=-DU= c_V(T_1-T_2)$

Trasformazione 3=>4

Isoterma alla temperatura T_2 : $DU=0$,

$$Q_{34} = L_{34} = R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Trasformazione 4=>1

Adiabatica: $Q=0$; $L_{41}=-DU= c_V(T_2-T_1)=-L_{23}$

Ma

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma \Rightarrow T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

Facendo il rapporto delle uguaglianze a destra si ottiene che

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Il lavoro complessivamente prodotto è la differenza dei lavori compiuti nelle due isoterme:

$$L = R \left[T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \right]$$

o, per il precedente risultato,

$$L = R \ln \frac{V_2}{V_1} [T_1 - T_2]$$

Poichè il calore assorbito dalla caldaia è

$$Q_{12} = L_{12} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

si ha il notevole risultato

$$\frac{Q_{34}}{Q_{12}} = \frac{T_1}{T_2}$$

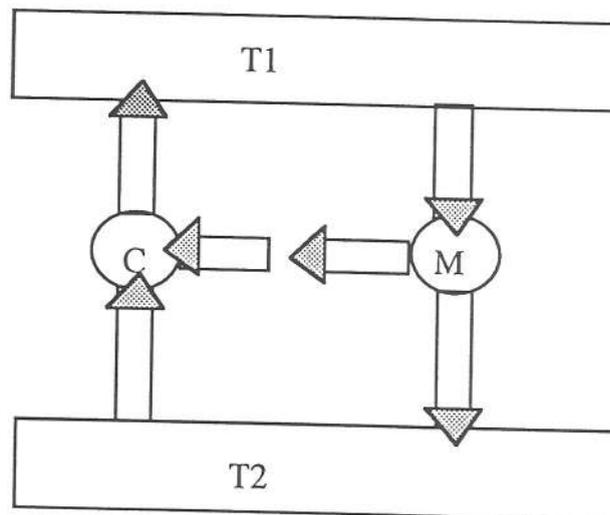
che equivale ad affermare che il rendimento della macchina vale

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Tutto ciò vale nell'ipotesi che il sistema termodinamico sia un gas perfetto.

1.2b. NON ESISTE UNA MACCHINA CON UN RENDIMENTO SUPERIORE A QUELLA DI CARNOT.

Poniamo che questa macchina esista e confrontiamola con una di Carnot, facendole lavorare tra gli stessi due termostati:



Mettiamo che il rendimento h_0 della macchina di Carnot sia inferiore a quello h della macchina M. M assorbe una quantità di calore Q da T_1 , ne cede una parte $(1-h)Q$ al refrigerante e produce un lavoro $L = hQ$. La macchina di Carnot, reversibile, può essere usata come frigorifero. Se le forniamo una quantità L di energia meccanica, cede alla caldaia una quantità L/h_0 di calore di cui una parte

$$Q_{02} = (1 - \eta_o) \frac{L}{\eta_o}$$

proviene dal refrigerante.

Per togliere al refrigerante la quantità di calore ceduto da M basta una quantità di energia meccanica pari a

$$\frac{1 - \eta}{1 - \eta_o} \eta_o Q$$

Questa è minore di hQ cioè del lavoro prodotto da M. Potremmo usare M per azionare C come macchina frigorifera. Il complesso delle due macchine equivale a una macchina che estrae calore dalla caldaia e lo trasforma integralmente in lavoro, senza cambiare lo stato del refrigerante. Questa possibilità è negata dal secondo principio della termodinamica. Se ne conclude che dovrà essere

$$\eta \leq \eta_o$$

Se ne conclude che

tutte le macchine termiche reversibili che lavorano tra gli stessi due termostati hanno lo stesso rendimento

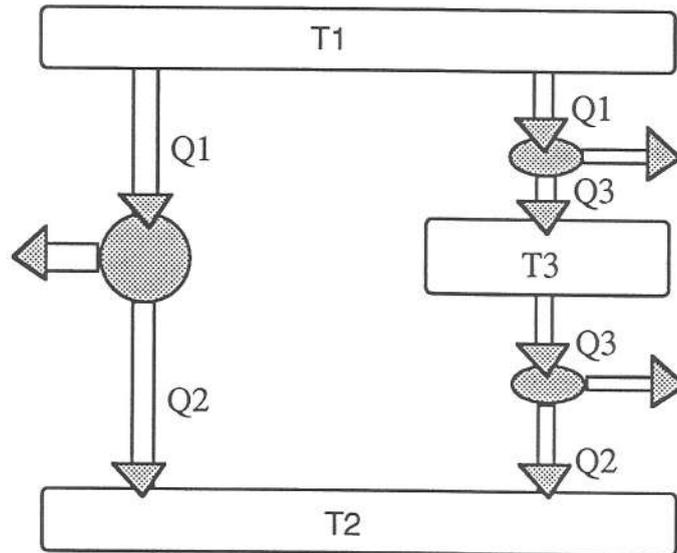
una macchina irreversibile ha un rendimento inferiore a quello delle macchine reversibili tra gli stessi termostati.

1.2c. TEMPERATURA TERMODINAMICA ASSOLUTA

Il teorema di Carnot stabilisce che il rapporto Q_2/Q_1 è lo stesso per tutte le macchine reversibili che lavorano tra gli stessi due termostati, indipendentemente dal fluido impiegato: il rapporto dipende solo dalle temperature dei due termostati, T_1 e T_2 :

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

La funzione non dipende dal tipo di macchina o di fluido utilizzato; non dipende dalle temperature dei termostati: è una funzione *universale*. Consideriamo ora una situazione come quella illustrata in figura:



I serbatoi sono tre, a temperature T_1 , T_2 e T_3 , e tra questi lavorano tre macchine reversibili. Sappiamo già che se le macchine sono a gas perfetto, vale la relazione

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

dove le temperature sono quelle di gas perfetto; ma vogliamo prescindere da questo. Ci basta accettare che

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

Prendiamo in considerazione le macchine che lavorano in cascata. Sarà

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3) \quad \frac{Q_3}{Q_2} = f(T_3, T_2)$$

Da queste si ricava

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(T_1, T_3)}{f(T_3, T_2)}$$

Ma la sequenza delle due macchine equivale ad una sola macchina reversibile che lavora tra T_1 e T_2 , per la quale vale la (*). Quindi

$$\frac{f(T_1, T_3)}{f(T_3, T_2)} = f(T_1, T_2)$$

Questo è possibile solo se

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}$$

Questo significa che per calcolare il rendimento di una macchina reversibile basta fare il rapporto tra i valori che una certa funzione universale della temperatura assume quando si pongono T_1 e T_2 al posto della variabile TEMPERATURA. Fin qui abbiamo pensato a T come quella di gas ideale; ma

non è necessario: come scala della temperatura possiamo adottare una qualsiasi funzione di T. Ad esempio T stessa:

$$f(T) \equiv T$$

Così facendo, tuttavia, si attribuisce a T un nuovo significato.

Affermare che la temperatura di un termostato è T1 e quella di un altro T2 significa affermare che, se si fa lavorare una macchina termica reversibile tra i due, il rapporto tra le quantità di calore assorbita dal primo e ceduta al secondo è uguale al rapporto delle temperature:

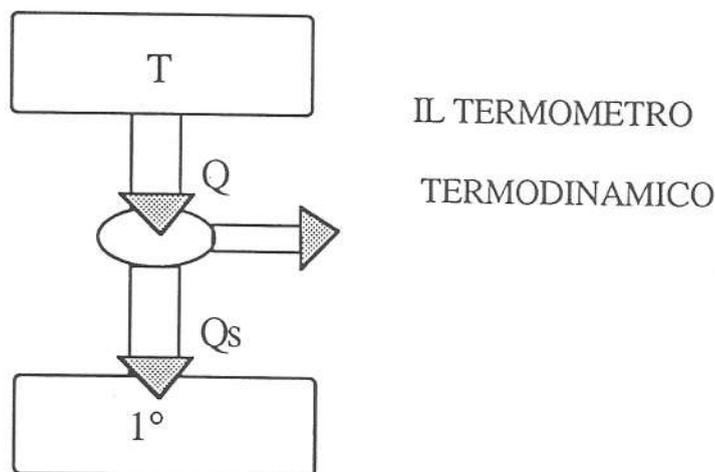
$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Se allora come termostato di riferimento ne prendiamo uno al quale attribuiamo, convenzionalmente, la temperatura di 1°, ne deriva che

$$\frac{Q}{Q_S} = \frac{T}{1^\circ} \quad (**)$$

Ad esempio, se si fa lavorare una macchina reversibile tra una caldaia di acqua bollente (pressione normale) e il termostato standard, SI MISURA che il rapporto tra il calore assorbito e il calore ceduto vale 373,2. Si attribuisce allora questo valore alla temperatura dell'acqua bollente.

Questo valore è uguale a quello che si otterrebbe mettendo la caldaia a contatto con un gas ideale e facendo pV/R; ma questo non nasconde alcun profondo significato fisico: il valore di R è stato scelto in modo che venga appunto così.



La (**) si scrive spesso nella forma

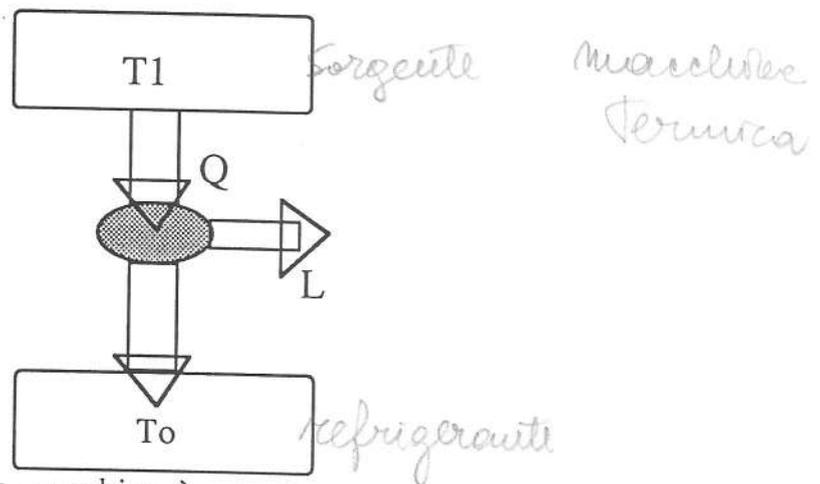
$$Q = ST$$

dove al fattore S si dà il nome di ENTROPIA. Questa relazione è al centro della termodinamica classica.

2. LA QUALITA' DELL'ENERGIA

2.1. QUANTA ENERGIA MECCANICA SI PUO' OTTENERE DA UN CORPO

Sia dato un corpo, in equilibrio termico al suo interno, di capacità termica C , che abbia una temperatura T_1 . Per utilizzare il calore che possiamo estrarre dal corpo ci occorre un refrigerante. A questo scopo possiamo utilizzare l'ambiente a cui attribuiamo la temperatura T_0 .

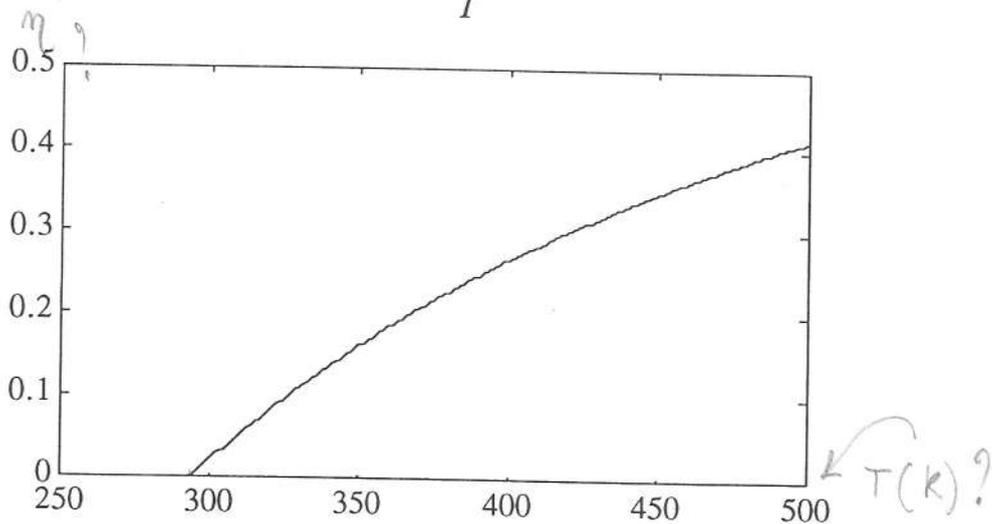


All'inizio il rendimento della macchina è

$$\eta_i = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

Ma solo all'inizio, poichè la temperatura del corpo diminuisce man mano che gli sottraiamo calore:

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T}$$



Pertanto, il lavoro ottenibile è

$$L = \int \eta dQ = \int_{T_0}^{T_1} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C dT = C \left[(T_1 - T_0) - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} \right]$$

$$dQ = C dT$$

che non coincide con il calore $C(T_1 - T_0)$ che viene estratto dal corpo, ma ne differisce per il prodotto di T_0 per $C \ln(T_1/T_0)$ che è la variazione di entropia dell'ambiente:

$$EX = C \Delta T - T_0 \Delta S_{amb}$$

Al valore massimo dell'energia meccanica ricavabile si dà il nome di EXERGIA.

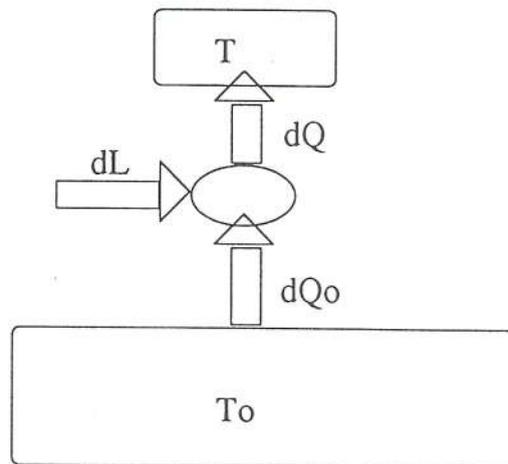
La precedente mostra che

ogni volta che si vuole ricavare energia meccanica da una sorgente si

produce un aumento dell'entropia dell'ambiente.

2.2. QUANTA ENERGIA SI PUO' ESTRARRE DALL'AMBIENTE

Il secondo principio non osta a che una certa quantità di energia venga estratta dall'ambiente e trasferita ad un corpo. Pensiamo di farlo con una macchina reversibile:



Con una quantità dL di lavoro la macchina trasferisce al corpo a temperatura T una quantità di calore dQ pari a

$$dQ = \frac{dL}{\eta} = \frac{T}{T - T_0} dL$$

dove $dQ = CdT$, essendo C la capacità termica del corpo. Integrando si ottiene

$$L = C(T_1 - T_0) - CT_0 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

e da qui

$$Q_1 = L + T_0 \Delta S_{amb}$$

Spendendo una quantità di energia meccanica L , si trasferisce al corpo una quantità di energia termica $L + T_0 \Delta S_{amb}$. Una macchina utilizzata in questo modo si chiama POMPA DI CALORE.

Ad esempio, mettiamo di voler scaldare l'aria di una stanza e, precisamente, di voler portare la sua temperatura da 10°C a 20°C . Sia M la massa dell'aria e C la sua capacità termica. Per alzare direttamente la sua temperatura occorre una quantità di calore

$$Q_d = C(T_1 - T_0) = C\Delta T$$

Producendola con una pompa di calore dovremmo spendere una quantità di energia meccanica

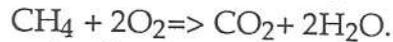
$$L = Q_d - T_0\Delta S_{amb}$$

che è molto minore della precedente:

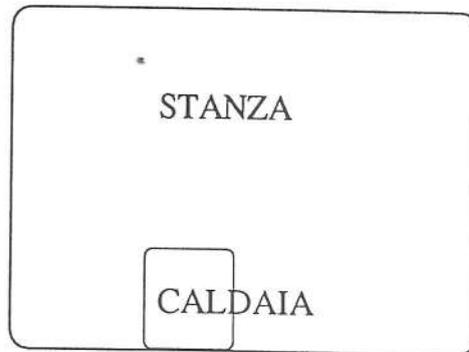
$$\frac{L}{Q_d} = 1 - \frac{T_0\Delta S_{amb}}{C\Delta T} = \frac{T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}}{T_1 - T_0} = 0,017$$

2.3. UN USO PIU' REDDITIZIO DELL'ENERGIA

Poniamo di disporre di 1 m³ di metano:



Si produce un'energia di 34 MJ.



Se la diamo direttamente all'aria (calore specifico $c=1,06 \text{ kJ/K m}^3$) contenuta in una stanza isolata, inizialmente al 10°C, si porta la temperatura a 20°C per una quantità pari a

$$V = \frac{Q}{c\Delta T} = \frac{34 \times 10^3 \text{ kJ}}{1,06 \frac{\text{kJ}}{\text{Km}^3} \times 10} = 3200 \text{ m}^3$$

Ma l'energia prodotta può essere utilizzata anche in un altro modo:

1 m³ di metano corrisponde a 44 moli di CH₄. Per bruciarle ci vogliono 2X 44 moli di ossigeno alle quali sono connesse, nell'aria,

8 x 44 moli di azoto che non intervengono nella combustione. Si ottengono

44 moli di anidride carbonica ($c= 37 \text{ J/mole K}$)

2X 44 moli di acqua ($c= 36 \text{ J/mole K}$)

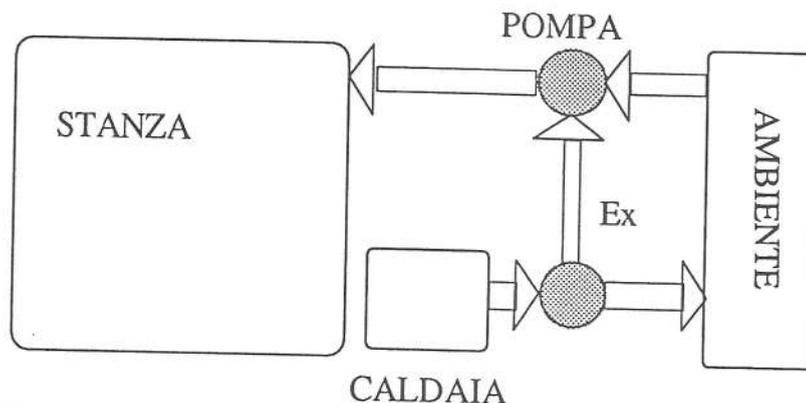
8 X 44 moli di azoto ($c= 29 \text{ J/mole K}$)

L'aumento di temperatura che si ottiene é

$$\Delta T = \frac{34 \times 10^3 \text{ kJ}}{(37 + 2 \times 36 + 8 \times 29) \times 44 \text{ J/K}} = 2270 \text{ K}$$

Se, inizialmente, la temperatura era di $10^{\circ}\text{C} = 283\text{ K}$, quella finale é di 2553 K . Con un ambiente a 10°C , l'exergia ottenibile é

$$Ex = C \left[(T_1 - T_0) - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} \right] = 24,7\text{ MJ}$$



Possiamo utilizzare questa per azione una pompa di calore che lavora tra l'esterno (10°C) e l'interno, che vogliamo portare a 10°C . Sarà

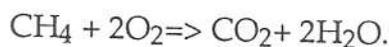
$$Ex = cV' \left[(T_1 - T_0) - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0} \right] = 0,183 V'$$

Si ricava allora $V' = 135\text{ mila m}^3$.

Si osservi che $V' = 42\text{ V}$.

2.4. E' SOLO QUESTIONE DI ENTROPIA

Qual é la variazione di entropia quando si brucia 1 m^3 di metano?
Se la reazione non fosse esotermica i due stati sarebbero indistinguibili.
Nella



il numero di moli non varia. Pertanto

possiamo pensare a 1 m^3 di anidride carbonica, 2 m^3 di vapor d'acqua e 8 m^3 di azoto che passano da 283 K a 2553 K a pressione costante. La capacità termica del sistema é $C = 15\text{ kJ/K}$. La variazione di entropia é quindi

$$\Delta S = C \ln \frac{T_1}{T_0} = 33 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Nel caso del riscaldamento diretto abbiamo 34 MJ che vengono ceduti a 3200 m^3 d'aria la quale passa da 283 a 293 K . La variazione di entropia é

$$\Delta S = C \ln \frac{T_1}{T_0} = 34\text{ MJ} \times \ln \frac{293}{283} = 1,18 \frac{\text{MJ}}{\text{K}}$$

Nel caso dell'utilizzo della pompa di calore, all'aria della stanza (135000 m³) sono andati 1430 MJ con una variazione di entropia

$$\Delta S_{aria} = C \ln \frac{T_1}{T_0} = 135 \times 1,06 \ln \frac{293}{283} = 5 \frac{MJ}{K}$$

La macchina termica dai 34MJ prodotti dalla combustione estrae un'energia meccanica Ex=24,7 MJ: il resto va all'ambiente : 9,34 MJ.

Tuttavia la pompa di calore, azionata con l'energia meccanica Ex, cede alla stanza 1430 MJ, di cui 1405 MJ sono estratti dall'ambiente. Il bilancio complessivo è quindi una sottrazione di 1396 MJ dall'ambiente. La sua variazione di entropia è

$$\Delta S_{amb} = -\frac{1396 MJ}{283 K} = -4,93 \frac{MJ}{K}$$

Complessivamente

$$\Delta S_{univ} = +70 \frac{kJ}{K}$$

che è molto minore che nel primo caso.

3.IL SIGNIFICATO MICROSCOPICO DELL'ENTROPIA

3.1. ENTROPIA DI UN GAS PERFETTO

Consideriamo, per un gas perfetto, una trasformazione termodinamica infinitesima e reversibile. Per il primo principio

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{nC_v dT + p dV}{T} = n \left[C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right] = nR \left[\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right] =$$

$$nR d \ln \left[T^{\frac{3}{2}} V \right] = nkA d \ln \left[T^{\frac{3}{2}} V \right] = k d \ln \left[T^{\frac{3}{2}} V \right]^N$$

dove

k= costante di Boltzmann

A= numero di Avogadro

N= numero di molecole

Cv=3/2 RT =calore molare a volume costante.

Questo prova che dQ/T, diversamente da dQ, è il differenziale esatto di una funzione di stato (l'entropia). Il risultato, per il secondo principio, è estendibile ad un qualsiasi sistema termodinamico.

Nel caso di un gas perfetto la funzione è quindi

$$S = k \ln \left[VT^{\frac{3}{2}} \right]^N \quad (*)$$

3.2. ENTROPIA E DISORDINE

Per un gas ideale è noto che il valore quadratico medio della componente lungo una qualsiasi direzione x delle velocità delle molecole è tale che

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

Per ogni molecola, e per una qualsiasi direzione, il quadrato della velocità sarà compreso tra 0 e

$$C \frac{kT}{m}$$

dove C è una costante di valore sufficientemente grande. Ne consegue che ogni componente di velocità sarà compresa in un intervallo la cui ampiezza è proporzionale a

$$\sqrt{T}$$

Questo per ogni componente. Allora le velocità delle molecole saranno contenute in un volume proporzionale a

$$(\sqrt{T})^3$$

Ora, il disordine di un gas perfetto sarà proporzionale alla dispersione delle molecole ed al volume occupato dal gas. Possiamo assumere che questo disordine sia misurato dal prodotto

$$W = V(\sqrt{T})^3$$

Se si considera una trasformazione infinitesima

$$\frac{dW}{W} = d \ln W = \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} \frac{dT}{T} \quad (**)$$

Confrontando questa con la (*) si trova che $\delta Q/T$ è una misura dell'aumento del disordine nel gas.

3.3. ENTROPIA E STATI MICROSCOPICI

La grandezza W rappresenta il volume nello spazio delle fasi (delle coordinate e delle componenti della velocità) all'interno del quale è confinata una molecola. Quindi rappresenta anche l'indeterminazione con cui conosciamo lo stato, cioè posizione e velocità, della singola molecola.

Qual è il più piccolo volumetto che possiamo considerare nello spazio delle fasi? Classicamente non vi sono limitazioni alla piccolezza del volumetto. Ma questo non è vero in ambito quantistico: il principio di indeterminazione stabilisce che il prodotto

$$13 \quad \Delta x \Delta p_x$$

non può essere inferiore alla costante di Planck. Ne consegue che sono indistinguibili gli stati fisici rappresentati, nello spazio delle fasi, dai punti contenuti in un volumetto

$$w = \left(\frac{h}{m} \right)^3$$

Il numero di volumetti minimi contenuti nel volume W dello spazio delle fasi rappresenta il numero di stati che può assumere UNA molecola di gas alla temperatura T , contenuta in un volume V :

$$p = \frac{W}{w} \propto VT^{3/2}$$

Ma le molecole contenute nel gas sono N . Quindi il numero degli stati microscopici che possono assumere le N molecole, in corrispondenza di un dato stato macroscopico, sono

$$P = p^N \propto [VT^{3/2}]^N$$

Per una trasformazione infinitesima che produce una variazione dT di temperatura e dV di volume, la variazione percentuale del numero degli stati microscopici è data da

$$\frac{dP}{P} = d(\ln P) = N d(VT^{3/2}) = N \left[\frac{dV}{V} + \frac{3}{2} \frac{dT}{T} \right]$$

Confrontando questa con la (*) si ricava

$$dS = k \frac{dP}{P} = k d[\ln P]$$

In parole:

la variazione di entropia è proporzionale alla variazione percentuale del numero di stati microscopici che possono assumere le N molecole costituenti il dato stato macroscopico del gas.

Ovvero

$$S = k \ln P$$

che è la relazione di Boltzmann.

APPROCCIO STATISTICO A PROCESSI IRREVERSIBILI

(Luigi Togliani)

Destinatari : studenti di una classe di triennio che seguono corsi di Fisica

Pre-requisiti : • conoscenze e concetti fondamentali di: meccanica, calcolo combinatorio (primi elementi), termodinamica e calorimetria, algebra dei logaritmi, teoria cinetica del gas perfetto;
• abilità minime di condurre un'attività in laboratorio;
• eventuali conoscenze e abilità nel programmare in TurboPascal in casi semplici.

Obiettivo : giungere alla formazione del concetto di processo irreversibile riguardo al comportamento dei gas.

Metodo : utilizzo di esperienze di laboratorio di Fisica,
• modelli 'meccanici' di gas,
• simulazione al computer,
• film didattico "Eventi casuali".

Articolazione dei contenuti.

- 1 - Esempi di situazioni di irreversibilità : oggetto che cade e si frantuma in frammenti, urto anelastico, oggetti con temperature diverse a contatto tra loro, miscugli tipo latte - caffè, diffusione del fumo in un ambiente, ...
- 2 - Esperienza con la macchina PSSC (dalla cattedra) → MODELLI DI SIMULAZIONE DI
Esperienza con l'apparato a doppio imbuto (a gruppi) (ORLANDINI) → DIFFUSIONE GAS
- 3 - Analisi (statistica) delle precedenti esperienze.
 - 3.1 - Analisi qualitativa. Perché è ragionevole attendersi che le sfere tendano a distribuirsi uniformemente nei due recipienti.
 - 3.2 - Analisi quantitativa.

Uso dei concetti seguenti applicati alle sfere :

 - DISPOSIZIONE (semplice) : quante - quali - in che ordine
 - MICROSTATO : quante - quali
 - MACROSTATO : quante

Se N = numero totale sfere , N_1 = numero sfere 1° recipiente, N_2 = numero sfere 2° recipiente ($N = N_1 + N_2$), all'inizio delle esperienze è sempre: $N = N_1$, $N_2 = 0$.

Come spiegare il tipo di grafici (di N_1/N in funzione del numero dei lanci) ottenuto nelle varie esperienze?

Ad ogni macrostato si associa il numero N_1 che lo individua univocamente, essendo N costante. Il numero dei microstati che realizzano tale macrostato è il numero delle combinazioni semplici di N oggetti N_1 alla volta. Cioè:

$$\text{macrostato } M(N_1) \longrightarrow \text{numero dei microstati che formano } M(N_1) \\ W(N_1) = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

Vogliamo stabilire quanto è probabile $M(N_1)$.

Probabilità di $M(N_1)$: $\mathcal{P}(N_1) = \frac{\text{numero microstati favorevoli}}{\text{numero microstati possibili}}$

$$\text{numero microstati favorevoli} = W(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

$$\begin{aligned} \text{numero microstati possibili} &= W(0) + W(1) + \dots + W(N) = \\ &= \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} 1^k \cdot 1^{N-k} = \sum_{k=0}^N \frac{N!}{k!(N-k)!} \cdot 1^k \cdot 1^{N-k} = \\ &= (1+1)^N = 2^N \quad (\text{binomio di Newton}). \end{aligned}$$

$$\text{Dunque: } \mathcal{P}(N_1) = \frac{1}{2^N} \cdot \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$$

Se, ad es., $N_1 = 0$ vel $N_1 = N \Rightarrow \mathcal{P}(0) = \mathcal{P}(N) = 2^{-N}$

Se N è abbastanza grande, è estremamente improbabile che si verifichi la situazione (macrostato) in cui tutte le sfere sono nel 1° (o nel 2°) recipiente.

Viceversa la situazione più probabile si realizza per

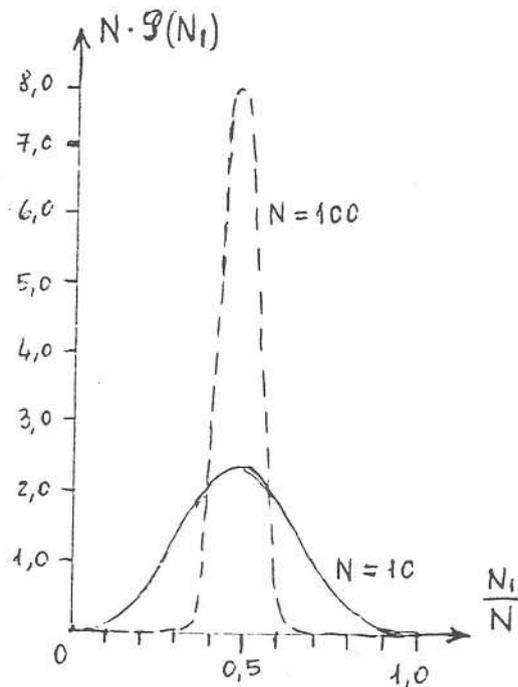
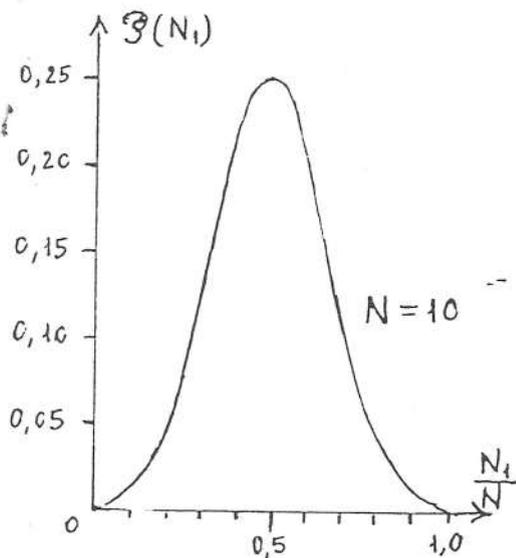
$$N_1 = N_2 = \frac{N}{2}, \text{ cioè per } \frac{N_1}{N} = \frac{1}{2}. \text{ In tal caso}$$

$$\mathcal{P}\left(\frac{N}{2}\right) = 2^{-N} \cdot \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2} \approx 2^{-N} \cdot \frac{N^N \cdot e^{-N} \cdot \sqrt{2\pi N}}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)^{N/2} \cdot e^{-N/2} \cdot \sqrt{\pi N}\right]^2}$$

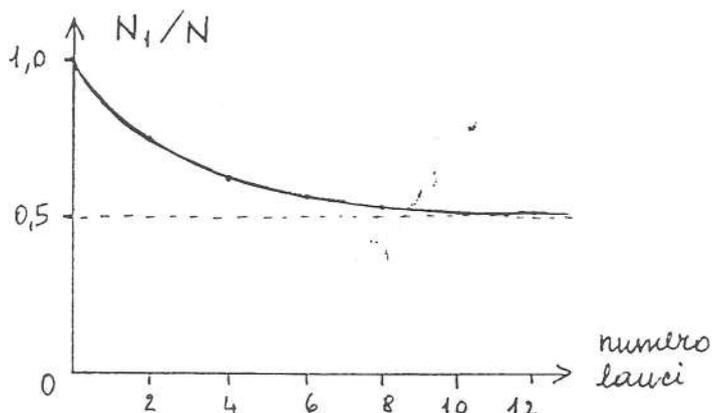
usando l'approssimazione: $N! \approx N^N \cdot e^{-N} \cdot \sqrt{2\pi N}$ (STIRLING)

Allora:
$$\mathcal{P}\left(\frac{N}{2}\right) \approx 2^{-N} \cdot \frac{N^N \cdot e^{-N} \cdot \sqrt{2\pi N}}{\left(\frac{N}{2}\right)^N \cdot e^{-N} \cdot \pi N} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

Ad es.: $N=10 \Rightarrow \mathcal{P}\left(\frac{10}{2}\right) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot 10}} \approx 0,252 \Rightarrow 10 \cdot \mathcal{P}\left(\frac{10}{2}\right) \approx 2,52$
 $N=100 \Rightarrow \mathcal{P}\left(\frac{100}{2}\right) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot 100}} \approx 0,080 \Rightarrow 100 \cdot \mathcal{P}\left(\frac{100}{2}\right) \approx 8,0$



La distribuzione più probabile è quella per $\frac{N_1}{N} = \frac{1}{2}$ e, se all'inizio tutte le sfere erano in un recipiente ($N_1 = N$), tale macrostato tende ad evolvere verso la distribuzione più probabile.



N.B.

Si dimostra che:

$$P(N_1) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot e^{-\frac{2}{N} \cdot (N_1 - \frac{N}{2})^2} \quad (\text{distribuzione normale di Gauss})$$

Quindi:

$$N \cdot P(N_1) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \cdot e^{-\frac{2}{N} \cdot (N_1 - \frac{N}{2})^2}$$

Volendo si può pensare: $P(N_1) = P\left(\frac{N_1}{N}\right) =$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot e^{-\frac{2}{N} \cdot \left(\frac{N_1}{N} \cdot N - \frac{1}{2} \cdot N\right)^2} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot e^{-\frac{2}{N} \cdot N^2 \cdot \left(\frac{N_1}{N} - \frac{1}{2}\right)^2}$$

cioè:

$$P\left(\frac{N_1}{N}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot e^{-2N \cdot \left(\frac{N_1}{N} - \frac{1}{2}\right)^2}$$

e quindi:

$$N \cdot P\left(\frac{N_1}{N}\right) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \cdot e^{-2N \cdot \left(\frac{N_1}{N} - \frac{1}{2}\right)^2}$$

formule che consentono di considerare la probabilità P come funzione proprio di $\frac{N_1}{N}$, che è la variabile indipendente dei grafici precedenti.

L'area sotto alle curve è data da:

$$S = \int_0^1 N \cdot P\left(\frac{N_1}{N}\right) d\frac{N_1}{N} = \int_0^1 \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot e^{-2N \cdot \left(\frac{N_1}{N} - \frac{1}{2}\right)^2} \cdot N d\left(\frac{N_1}{N}\right)$$

Ricordando che: $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$, si pone: $x = \sqrt{2N} \cdot \left(\frac{N_1}{N} - \frac{1}{2}\right)$; allora:

$$S = N \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot \int_{-\sqrt{\frac{N}{2}}}^{\sqrt{\frac{N}{2}}} e^{-x^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2N}} dx = \frac{N}{\sqrt{2N}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot \int_{-\sqrt{\frac{N}{2}}}^{\sqrt{\frac{N}{2}}} e^{-x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{-\sqrt{\frac{N}{2}}}^{\sqrt{\frac{N}{2}}} e^{-x^2} dx$$

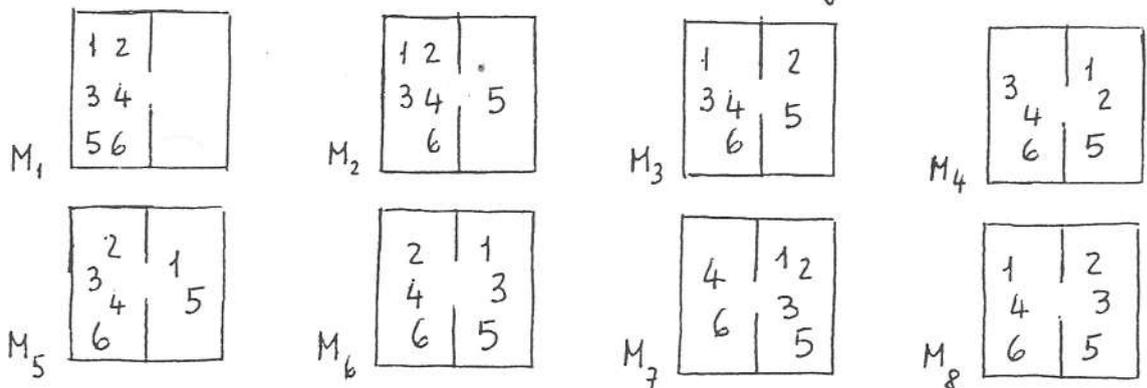
e per N abbastanza grande:

$$S \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\pi} = 1, \quad \forall N$$

4 - Diffusione di un gas in uno spazio vuoto.

4.1. Osservazione sperimentale con tubi a bromo (1PS)

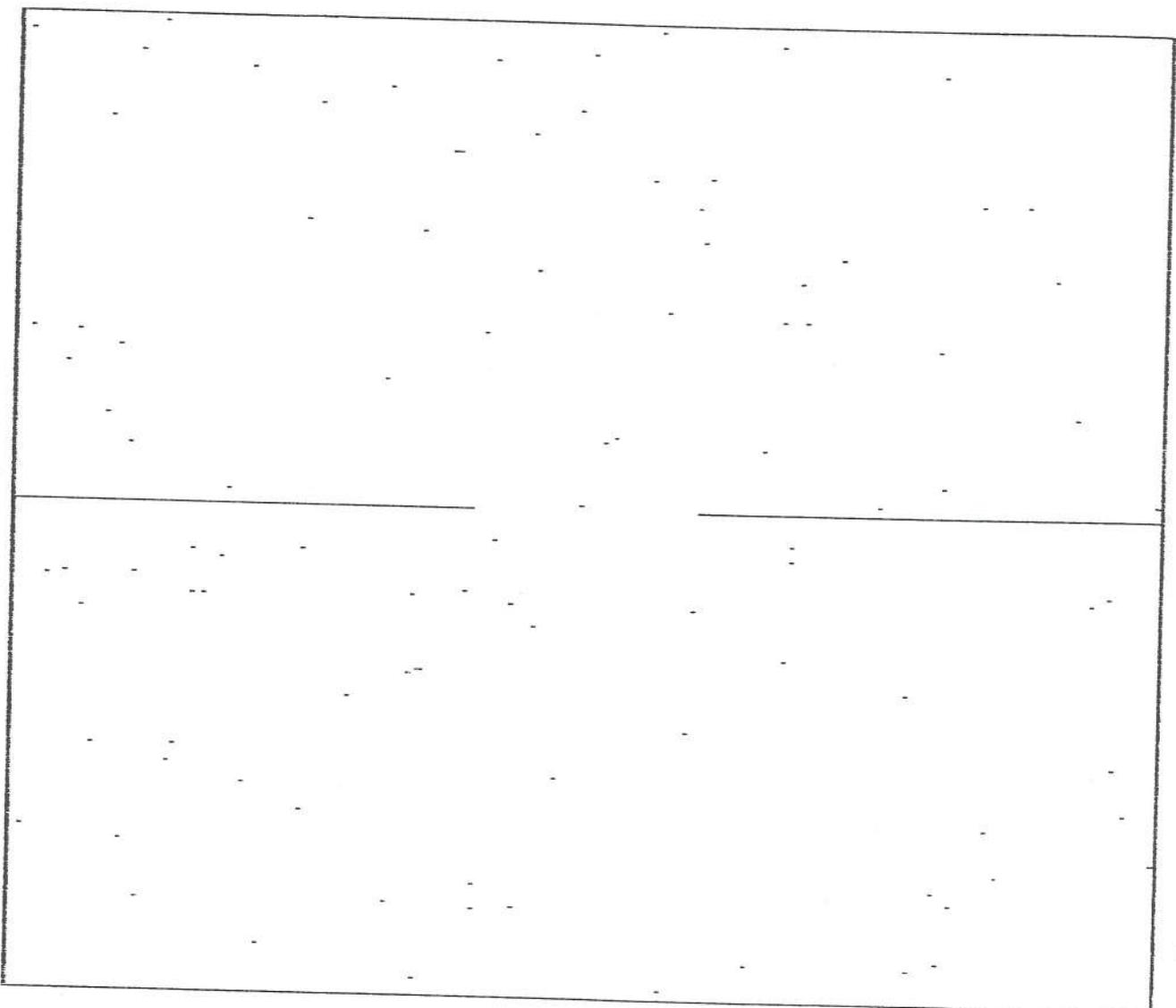
4.2. Simulazione con un dado e un rettangolo diviso in due.



Si parte coi 6 numeri nel I settore e poi, ad ogni lancio, si sposta di settore il numero uscito. Si prende nota di ogni macrostato e si ripetono le prove molte volte.

4.3. Ilso del programma in Turbo Pascal sulla diffusione dei gas per simulazione al computer. Fasi:

- inserimento del numero di molecole e relativo controllo
- rappresentazione grafica del recipiente, diviso in due settori, del gas
- caricamento di due vettori di numeri casuali minori di un certo numero x , inizializzato con il valore 200, che forniscono le ascisse e le ordinate delle molecole
- conteggio delle molecole in ogni settore
- rappresentazione grafica delle molecole (istantanea del gas) che individua un macrostato
- incremento del valore di x di un passo prefissato
- possibilità di ripetere l'esecuzione del programma



Numero molecole

a sinistra 50

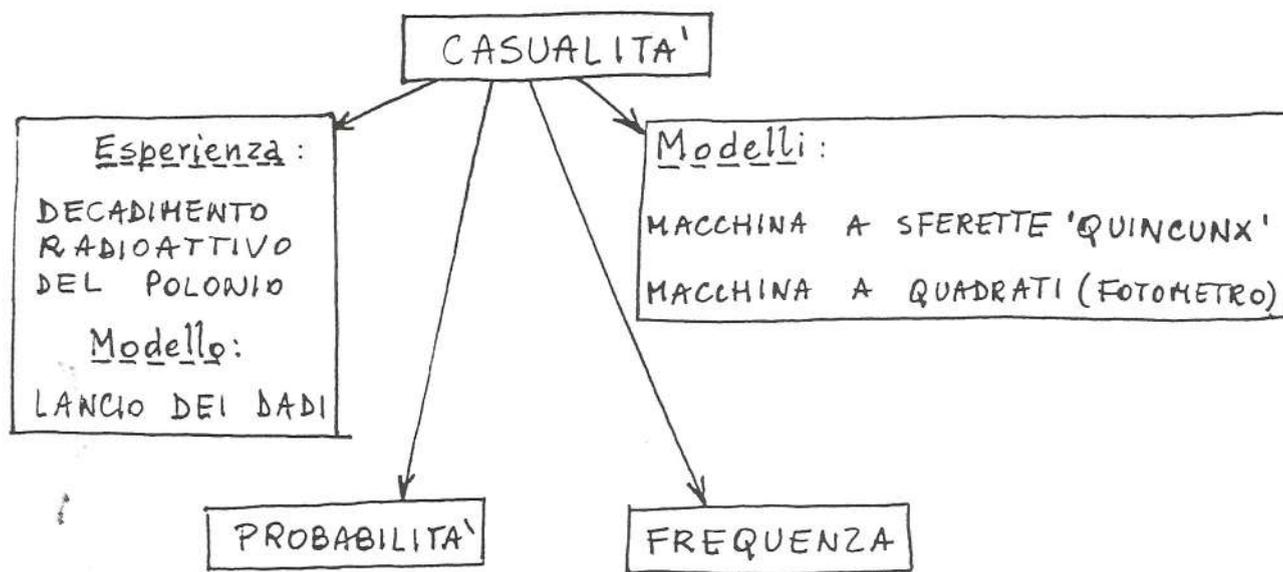
Numero molecole.

a destra 50

Vuoi riprovare? (S/N)

5 - Film didattico "Eventi casuali" (PSSC)

Concetto di casualità: molte delle misure che eseguiamo hanno alla base un enorme numero di eventi casuali, assolutamente imprevedibili se presi singolarmente. Eppure il comportamento globale di tutti questi eventi può essere prevedibile dal momento che presenta delle regolarità.



Eventi casuali incontrati (σ prevedibili) nel corso di Fisica:

- COMPORTAMENTO ORDINATO DEI GAS E MOTO BROWNIANO (uniformità della temperatura, della pressione, della densità di un gas in un recipiente ...)
- COMPORTAMENTO ORDINATO DELLA LUCE E FOTONI (vd film "3 fotoni")
- COMPORTAMENTO ORDINATO DELLA CORRENTE ELETTRICA ED ELETTRONI, IN UN CONDUTTORE METALLICO

Ulteriori attività prevedibili per gli studenti:

- Sostituzione della 'macchina' a quadrati con fotometro con 16 lanci (σ 256) di una moneta.
- Lancio di un dado 60 volte e conteggio delle uscite del '5' (σ di altre uscite) come presentato nel film.

UN NUOVO APPROCCIO ALLA FISICA

di G. BRUNO SCHMID

Institut fur Didaktik der Physik, *Universitat Karlsruhe.

[da American Journal of Physics, 52 (9) 1984]

I. INTRODUZIONE

Questo lavoro descrive un approccio alla fisica in via di sviluppo nell'Institut fur Didaktik der Physik dell'Università di Karlsruhe. I concetti meccanici come quelli di particella e di traiettoria non sono così importanti in questo tipo di approccio come certe altre grandezze che giocano un ruolo importante sia in termodinamica che nella fisica moderna, per esempio, in meccanica quantistica. Queste grandezze hanno in comune le proprietà di essere contenute nei corpi e fluiscono attraverso lo spazio. Comprendono, ad esempio, la massa (energia), la carica elettrica, la quantità di moto, il momento angolare, il numero di particelle (quantità di sostanza) e l'entropia. Questo approccio è già stato sperimentato per alcuni anni a cominciare dalla scuola elementare fino al primo anno dell'università.

II. GRANDEZZE SOSTANZIALI

Tradizionalmente la meccanica costituisce il cuore dell'insegnamento della fisica: si considera di aver capito un problema, almeno in linea di principio, se si può spiegare in termini meccanici. Conformemente a ciò, la realtà viene descritta come costituita da particelle (punti materiali) tra loro interagenti. Questa descrizione viene di solito indicata come *atomistica*.

La relatività e la fisica quantica hanno di poco mutato questa convinzione di base, nonostante la meccanica quantistica escluda il concetto classico di particella come punto materiale distinguibile che si può seguire attraverso lo spazio ed il tempo, cioè che ha una traiettoria. Per questo motivo, il porre un'enfasi troppo forte sulla descrizione atomistica potrebbe ostacolare un' agevole comprensione della fisica moderna.

Le grandezze predominanti nella meccanica quantistica come energia, quantità di moto, momento angolare, carica elettrica e numero di particelle sono più simili alle grandezze estensive della termodinamica che ai concetti fondamentali della meccanica newtoniana, cioè punto materiale e traiettoria. Naturalmente, energia, quantità di moto e momento angolare compaiono anche nella meccanica newtoniana ma solo come convenienti

semplificazioni di calcolo e non come concetti di base. Nella meccanica newtoniana le grandezze primarie sono la traiettoria, la velocità, la massa e la forza, mentre la quantità di moto non è che un nome per indicare il prodotto della massa per la velocità e l'energia una certa costante del moto. In meccanica quantistica, l'energia e la quantità di moto hanno un ruolo affatto diverso. Questo è provato dal fatto che tanto l'energia che la quantità di moto possono essere quantizzate mentre le grandezze attraverso le quali vengono classicamente definite, come velocità e forza, no.

Queste considerazioni indicano che è poco conveniente perseguire la comprensione logica della fisica moderna in termini delle grandezze fondamentali della meccanica classica. Per questo motivo il PROGETTO DI FISICA di KARLSRUHE è basato sulla stessa classe di grandezze che appartengono tanto alla meccanica quantistica quanto al gruppo delle grandezze estensive della termodinamica.

Queste hanno qualcosa in comune e precisamente che si possono pensare come contenute in un sistema fisico e fluire da un sistema all'altro. Quindi si possono descrivere come una sorta di fluido. Per questo motivo le indichiamo con il nome di SOSTANZIALI. Tra le grandezze sostanziali poniamo anche grandezze di cui non si parla solitamente in meccanica quantistica come, ad esempio, l'entropia.

L'idea che una grandezza fisica sia *sostanziale*, storicamente, apparve dapprima legata a grandezze come la massa e la carica elettrica. Nei fenomeni termici due grandezze sono manifestamente sostanziali: l'energia e l'entropia. Sono contenute nei corpi materiali. Ha perfino senso parlare della quantità di energia E e di entropia S contenute in un'arbitraria regione dello spazio. Se un corpo o , in generale, una regione dello spazio omogeneamente riempita di energia e di entropia viene divisa in due, ciascuna metà contiene metà della quantità originale di E e di S .

Per l'energia vale un principio generale di conservazione (la Prima Legge della Termodinamica), per l'entropia vale una legge che ne nega la sua distruzione (la Seconda Legge della Termodinamica). Queste due leggi stabiliscono che

- 1) la quantità di energia contenuta in un corpo o , in generale, in una regione dello spazio, può aumentare (o diminuire) s'e vi è un flusso di energia verso l'interno (o verso l'esterno) del corpo o della regione;
- 2) la quantità di entropia contenuta in un corpo o , in generale, in una regione dello spazio, può diminuire solo se l'entropia fluisce fuori dal corpo o dalla regione. L'entropia, tuttavia, può crescere o perché vi é un flusso di entropia diretto verso il corpo oppure per creazione locale di entropia.

Quando affermiamo che una grandezza A è SOSTANZIALE, vogliamo dire diverse cose in una sola, la gran parte delle quali ci sono familiari dalla tradizionale descrizione della carica elettrica:

1. Esiste una densità spaziale ρ_A tale che la quantità di A contenuta in un'arbitraria regione R dello spazio è espressa dall'integrale di volume

$$A = \int_R \rho_A dV \quad (1)$$

dove dV è l'elemento di R .

2. Esiste una densità di corrente \mathbf{j}_A tale che il flusso di A (la corrente di A) attraverso una superficie orientata F è data dall'integrale di superficie

$$I_A = \int_F \mathbf{j}_A \cdot d\mathbf{f} \quad (2)$$

dove $d\mathbf{f}$ è l'elemento di F .

3. Tra le quantità ρ_A e \mathbf{j}_A vale una relazione del tipo

$$\frac{d}{dt} \rho_A + \nabla \cdot \mathbf{j}_A = \sigma_A \quad (3)$$

dove σ_A è la densità locale di sorgente della grandezza A .

Per $\sigma_A=0$ l'eq.(3) diventa un'equazione di continuità, che esprime la CONSERVAZIONE LOCALE della grandezza A .

La formulazione integrale della (3) è la seguente:

$$\frac{d}{dt} A + I_A = \Sigma_A \quad (4)$$

dove al secondo membro compare la velocità con cui la grandezza A viene creata nella regione R . Se si identifica A con l'entropia si vede che una grandezza sostanziale non necessariamente si conserva. Al contrario, è sempre vero l'inverso: ogni grandezza localmente conservata è di tipo sostanziale.

III. ENERGIA ED ENTROPIA

La semplice rappresentazione dell'energia e dell'entropia come sostanze contenute nello spazio, come un gas in una bottiglia, e che può fluire da una regione all'altra, è in netto contrasto con le difficoltà che si incontrano nel rappresentare queste grandezze, e in particolare l'entropia, in un corso tradizionale di fisica. Le difficoltà hanno origine dalla tendenza a comprendere l'energia e l'entropia in termini delle grandezze fondamentali della meccanica newtoniana. Naturalmente, questa tendenza ha successo nel caso dell'energia, poichè le forme particolari con cui l'energia si presenta nei processi meccanici sono relativamente facili da ricavare nei termini dei concetti fondamentali della meccanica newtoniana. Ciononostante, in

meccanica newtoniana, resta difficile vedere l'energia come grandezza *sostanziale* e cioè la sua localizzazione ed il suo fluire. Inoltre, la comprensione dell'entropia sulla base della meccanica è ancora più difficile.

Se si rappresentano energia ed entropia come grandezze sostanziali, si ottiene naturalmente una semplice comprensione di queste grandezze e anche la possibilità di lavorare con esse. Per provare l'affermazione con un esempio, diamo un'occhiata veloce alla teoria del calore. Un paradigma centrale di questa teoria è che ad una corrente di entropia I_S è sempre accoppiata una corrente di energia I_E , secondo la

$$I_E = T I_S \quad (5)$$

Il fattore T è la temperatura assoluta e misura, per così dire, quanta energia viene "portata" dalla corrente di entropia I_S , o di quanta energia è "caricata" la corrente di entropia.

L'equazione (5) assume una forma più familiare se si considerano le correnti I_E ed I_S in termini di "rapidità" di mutamento delle quantità di energia E e di entropia S contenute in un sistema:

$$I_E = -\frac{dE}{dt} \quad e \quad I_S = -\frac{dS}{dt}$$

cosicché la (5) diventa

$$dE = T dS \quad (6)$$

Questa è nota come LEGGE DI GIBBS per un sistema per il quale tutte le variabili estensive vengono mantenute costanti all'infuori dell'entropia.

Come semplice applicazione della (5) ricaviamo il rendimento termico di una macchina : si considera che una corrente $I_S(i)$ fluisca nella macchina attraverso un canale d'ingresso, ad esempio le pareti di una caldaia, che indichiamo con i . Allora il flusso di energia $I_E(i)$ che accompagna questo flusso di entropia dentro la macchina attraverso i è $T I_S(i)$. Nel canale di uscita o - ad es. le pareti del refrigerante - si ha una corrente di entropia $I_S(o)$ accompagnata da una corrente di energia $I_E(o) = T I_S(o)$.

Per la Seconda Legge della Termodinamica la corrente di entropia non può decrescere nel corso del passaggio attraverso una macchina che opera con continuità. Pertanto

$$I_S(o) - I_S(i) = I_S > 0 \quad (creata).$$

Così la differenza tra il flussi di energia entrante $I_E(i)$ e quello uscente $I_E(o)$ è data da

$$\begin{aligned} I_E(i) - I_E(o) &= T(i) I_S(i) - T(o) I_S(o) = \\ &= [T(i) - T(o)] I_S(i) - T(o) [I_S(o) - I_S(i)] = \\ &= \frac{T(i) - T(o)}{T(i)} T(i) I_S(i) - T(o) I_S(creata) \end{aligned} \quad (7)$$

Tradizionalmente, la corrente di energia al primo membro della (7) viene indicata come "lavoro compiuto" dalla macchina. Il suo rendimento η è allora dato da

$$\eta = \frac{T(i)I_S(i) - T(o)I_S(o)}{T(i)I_S(i)} = \frac{T(i) - T(o)}{T(i)} - \frac{T(o)I_S(\text{creata})}{T(i)I_S(i)} \quad (8)$$

Il rendimento di Carnot è dato dal primo termine della (8). Si tratta del rendimento di una macchina che opera reversibilmente, cioè nel caso limite che $I_S(\text{creata})=0$. La relazione (8) mostra che il rendimento reale di una macchina è sempre inferiore a quello di Carnot di una quantità pari alla corrente di energia "dissipata" $T(o)I_S(\text{creata})$ divisa per la corrente di energia che entra $T(i)I_S(i)=I_E(i)$.

L'esempio mostra che l'irreversibilità entra in modo del tutto naturale in questa descrizione.

Con l'aiuto di un diagramma è facile avere una visione complessiva dell'ingresso e dell'uscita di energia ed entropia in una macchina termica insieme al flusso di carica elettrica se si immagina la macchina accoppiata con un generatore. Infatti, questi diagrammi si possono utilizzare molto vantaggiosamente non solo per illustrare le macchine termiche, ma anche come lavora ogni sorta di dispositivo per la conversione dell'energia.

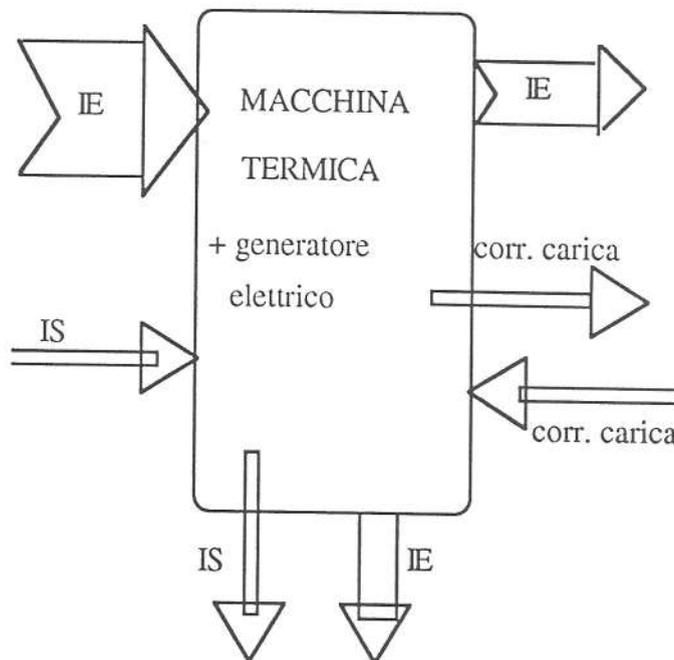


Fig.1. Diagramma del flusso energetico per una macchina termica applicata ad un generatore elettrico. Le frecce rappresentano i flussi di energia, entropia e carica elettrica attraverso e rispettivi canali verso (i) o dal (o) sistema. Il flusso di entropia verso l'esterno è alla temperatura $T(o) < T(i)$.

IV. VERSO ALTRE GRANDEZZE SOSTANZIALI

Abbiamo scelto di studiare un esempio preso dalla termodinamica per diverse ragioni. Prima di tutto, la termodinamica fornisce molte importanti regole per operare con grandezze sostanziali. In secondo luogo la termodinamica offre dei suggerimenti sul modo di trattare fenomeni che riguardano altre aree della fisica mediante l'aiuto di grandezze sostanziali e delle loro correnti.

Come esempio illustrativo continuiamo a considerare macchine termiche. La corrente di energia a cui si deve il 'lavoro fatto' da una macchina non è mai accompagnato da un flusso entropia dalla macchina, ma piuttosto da un flusso di una grandezza sostanziale diversa dall'entropia. Basta pensare a diversi esempi di macchine termiche per vedere che:

- (1) In un motore a pistone, la corrente di energia, solitamente detta "lavoro compiuto" fluisce attraverso lo stantuffo. Questa corrente di energia è accompagnata da una *corrente di quantità di moto* solitamente chiamata "forza".
- (2) Se la corrente di energia "lavoro compiuto" fluisce fuori dalla macchina attraverso una biella, questa corrente di energia è accompagnata dal "momento" esercitato dalla biella. Questo momento è una *corrente di momento angolare* che accompagna il flusso di energia uscente dalla macchina.
- (3) Se la macchina è costituita da una turbina e un generatore, la corrente di energia "lavoro compiuto" è accompagnata da un flusso di carica elettrica, cioè da una *corrente elettrica*.
- (4) Perfino se la macchina termica è costituita da qualcosa di complesso come un bosco - il flusso di entropia $I_S(i)$ entra nella "macchina" attraverso le foglie degli alberi - la corrente di energia "lavoro fatto" da questa macchina è accompagnata dal flusso (misurato in moli/sec) di una grandezza sostanziale che esce dalla macchina: dal flusso di sementi e ossigeno emessi dal bosco (necessario affinché il bosco operi in condizioni stazionarie).

V. ELETTRICITA'

Degli esempi precedenti il terzo è probabilmente il più facile da capire. Il motivo, naturalmente, è che ognuno di noi ha familiarità con la corrente elettrica. Ogni fisico sa che la carica elettrica è sostanziale perché fin dall'inizio della sua formazione conosce la carica elettrica come grandezza indipendente di tipo sostanziale: vi è una densità di carica ρ_Q ed una densità di corrente j_Q tali che la quantità di carica contenuta nella regione R di spazio è espressa dalla (1) e la corrente I_Q attraverso una superficie F è data dalla (2). Inoltre, valgono le eq. (3) e (4) con $\sigma_Q=0$ e $\Sigma_Q=0$, rispettivamente, poiché la carica non può essere creata né distrutta.

Vi è anche un'analogia con la (5), cioè la relazione

$$I_E = \Phi I_Q \quad (9)$$

dove Φ è il potenziale della corrente elettrica.

Per dimostrare l'utilità della (9) consideriamo un congegno elettrico arbitrario. Siano $I_Q(i)$ la corrente elettrica che entra nel congegno e $I_Q(o)$ quella che ne esce. A causa della conservazione della carica, $I_Q(i) + I_Q(o) = 0$. Il flusso netto di energia attraverso il congegno si può scrivere nella forma

$$\Phi(o)I_Q(o) + \Phi(i)I_Q(i) = [\Phi(o) + \Phi(i)]I_Q(i) \quad (10)$$

Se $\Phi(o) > \Phi(i)$ il flusso netto di energia dato dalla (10) è diretto *fuori* dal congegno, mentre se $\Phi(o) < \Phi(i)$ è diretto *verso* il congegno. L'equazione (10) viene di solito scritta nella forma $P = VI$ e si legge come segue:

La potenza P del congegno è uguale al prodotto della differenza di potenziale V ($= \Phi(i) - \Phi(o)$) tra i canali d'ingresso e di uscita per la corrente elettrica I ($= I_Q$) che passa attraverso il congegno.

Come si vede l'elettricità viene tradizionalmente descritta ponendo l'enfasi sulla grandezza sostanziale CARICA ELETTRICA: la carica elettrica nella descrizione dei fenomeni elettrici gioca un ruolo simile a quello dell'entropia nei fenomeni termici. Quindi è lecito aspettarsi che anche la descrizione di altre aree della fisica sulla base di grandezze sostanziali sia in qualche modo analoga al modo familiare con cui viene trattata l'elettricità.

VI. MECCANICA

Come la carica elettrica è, per così dire, caratteristica dell'elettricità, la quantità di moto è la grandezza sostanziale caratteristica della meccanica. Tuttavia, la natura sostanziale della quantità di moto non è per niente ovvia dal punto di vista della meccanica newtoniana. E ciò perché, in meccanica newtoniana, la quantità di moto viene definita come prodotto di massa per velocità e la corrente di quantità di moto si dà un nome completamente diverso: forza.

Più rigorosamente, la quantità di moto \mathbf{p} è un insieme di tre grandezze sostanziali indipendenti. Ognuna delle tre componenti di \mathbf{p} cioè p_x, p_y, p_z soddisfa ad un'equazione di conservazione (4). Per questo lo studio della meccanica è più difficile di quello dell'elettricità: perché deve tener conto simultaneamente di tre grandezze sostanziali indipendenti.

Dato che la quantità di moto si conserva, la quantità di \mathbf{p} contenuta in una regione R dello spazio occupata da un corpo può variare solo se una corrente di quantità di moto I_p fluisce attraverso la superficie della regione. Conformemente alla (4) la rapidità di cambiamento dp/dt della quantità di moto contenuta in R è legata a I_p dalla relazione

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} + \mathbf{I}_p = 0 \quad (11)$$

Dal confronto con la seconda legge di Newton

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} \quad (12)$$

si ricava che la forza si identifica con una corrente negativa di quantità di moto: $\mathbf{F} = -\mathbf{I}_p$.

Così la seconda legge di Newton è la forma integrale dell'equazione di continuità della quantità di moto o, come preferiamo dire, è la *formulazione locale della conservazione della quantità di moto*. Ogni variazione della quantità di moto di un corpo può aver luogo solo se accompagnata da una corrente di quantità di moto che attraversa la superficie del corpo.

Se si guarda alle leggi di Newton in questo modo, tutte e tre sono proposizioni concernenti la conservazione della quantità di moto:

(1) La prima legge di Newton stabilisce che la quantità di moto contenuta in un corpo non cambia fino a che si mantiene nullo il flusso di quantità di moto attraverso la superficie del corpo.

(2) La seconda legge di Newton, come già detto, esprime l'equazione di continuità per la quantità di moto.

(3) La terza legge di Newton stabilisce che se una corrente di quantità di moto fluisce da un corpo A ad un corpo B, l'intensità della corrente di quantità di moto che esce da A è uguale a quella che entra in B.

La prima legge di Newton, include sia il caso in cui sia nulla la corrente di quantità di moto attraverso ogni elemento di superficie di un corpo, sia quello in cui è nulla la somma algebrica delle correnti attraverso gli elementi di superficie del corpo:

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{I}_{p_k} = 0 \quad (13)$$

L'equazione (13) è una sorta di teorema dei nodi di Kirchhoff che riguarda le correnti di quantità di moto nel caso di equilibrio statico. Poiché $\mathbf{F} = -\mathbf{I}_p$, l'equazione (13) è identica alla familiare regola per la condizione di equilibrio di un corpo libero.

In meccanica esiste anche una relazione analoga alla (5) e alla (9). Questa esprime il fatto che ad una corrente di quantità di moto \mathbf{I}_p è accoppiata una corrente di energia I_E secondo la

$$I_E = \mathbf{v} \cdot \mathbf{I}_p = v_x I_{p_x} + v_y I_{p_y} + v_z I_{p_z} \quad (14)$$

Qui la velocità \mathbf{v} rappresenta quanta energia fluisce simultaneamente alla corrente di quantità di moto, cioè di quanta energia è "carica" la corrente di quantità di moto.

L'eq. (14) viene usualmente scritta nella forma

$$P = \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}$$

dove P è la potenza (= corrente di energia) di un corpo in moto con velocità istantanea \mathbf{v} mentre subisce l'azione di una forza \mathbf{F} .

Per illustrare un'applicazione della (14), consideriamo un esempio familiare: una corrente di quantità di moto $-I_p$ che fluisce entro un corpo in moto con una velocità istantanea v . Per la (11) $-I_p = dp/dt$ dove p è la quantità di moto del corpo. Nello stesso modo $-I_E = dE/dt$ dove E è l'energia del corpo e $-I_E$ è la corrente di energia che fluisce nel corpo. Pertanto, la (14) si può riscrivere nella forma

$$\frac{dE}{dt} = v \cdot \frac{dp}{dt}$$

Questa relazione è invariante rispetto alla sostituzione del parametro tempo t con una funzione di t (ad un sol valore) $t' = t'(t)$ [Ciò si può controllare moltiplicando da ambedue le parti per dt/dt']. Allora la (14) si può riscrivere nella forma

$$dE = v \cdot dp = v_x dp_x + v_y dp_y + v_z dp_z \quad (15)$$

Questa è la Legge di Gibbs per un corpo in moto. E' valida sia in meccanica classica che in meccanica relativistica. Infatti, inserendo la relazione classica $p = mv$ nella (14) ed integrando si ottiene per l'energia classica di un corpo in moto

$$E = E_0 + \frac{p^2}{2m} = E_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (16)$$

Se invece, nella (15) si usa la relazione relativistica

$$p = \frac{E}{c^2} v$$

e poi si integra si perviene alla ben nota formula relativistica

$$E = \sqrt{E_0^2 + c^2 p^2} = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (17)$$

Tornando alla macchina a pistone esaminata prima, si può vedere che l'energia della corrente di energia "lavoro compiuto" è "trasportata" dalla corrente di un'altra grandezza sostanziale e cioè dalla corrente di quantità di moto: la forza "esercitata dal pistone" non è altro che la corrente di quantità di moto. E' chiaro che considerazioni analoghe si possono fare per una macchina per la quale la corrente di energia "lavoro compiuto" fluisce attraverso una biella: il momento "esercitato dall'albero" non è altro che la corrente di momento angolare, cioè il flusso della grandezza sostanziale MOMENTO ANGOLARE L attraverso l'albero. Come la quantità di moto, il momento angolare è costituito da tre grandezze sostanziali indipendenti, L_x , L_y ed L_z . Analogamente, vi sono equazioni analoghe alla (14) e alla (15) nelle quali la quantità di moto p è sostituita dal momento angolare L e la velocità v dalla velocità angolare ω .

VII. REAZIONI

Come la descrizione di fenomeni termici, elettrici e meccanici si può basare sul flusso delle grandezze sostanziali ENTROPIA S , CARICA Q , QUANTITA' DI MOTO p e momento angolare L , così i fenomeni nei quali hanno luogo reazioni chimiche o tra particelle si possono descrivere in termini della grandezza sostanziale QUANTITA' DI SOSTANZA n . In tali processi rientrano le reazioni chimiche, le nucleari e quelle tra particelle elementari, i fenomeni di conduzione elettrica nei gas, nei liquidi e nei solidi; i fenomeni biologici cellulari e tanti altri.

Alcune parole sulla grandezza n . Poiché di solito per quantità di sostanza si intende il "numero di particelle" che entrano in un processo, e quindi n viene spesso indicato come "numero di particelle", si può facilmente perdere di vista il fatto che n in realtà è una grandezza fisica [dotata di una propria unità] e non "solo" un numero. Sia in termodinamica che in meccanica quantistica n dev'essere considerata come una grandezza fisica a pieno diritto. Quindi, il fatto che la stessa grandezza fisica n nota dalla termodinamica sia quantizzata in meccanica quantistica esprime la struttura atomistica del mondo.

L'unità della grandezza n è la mole. Nuovamente si deve sottolineare che la parola "mole" non è il nome del numero $6,02 \times 10^{23}$ come "dozzina" non è il nome del numero 12; ma, piuttosto, che "mole" è un'unità come "joule" o "coulomb". Inoltre, quando si parla di "una particella" si intende il più piccolo valore non nullo che n può assumere. Questo valore è dato dalla "unità elementare" $1,66 \times 10^{-24}$ mole. Questo valore di n è una costante naturale alla stregua di $1,6 \times 10^{-19}$ coulomb, la "unità di carica elementare". Poiché la grandezza n si misura in moli, una n -corrente si misura in moli/s.

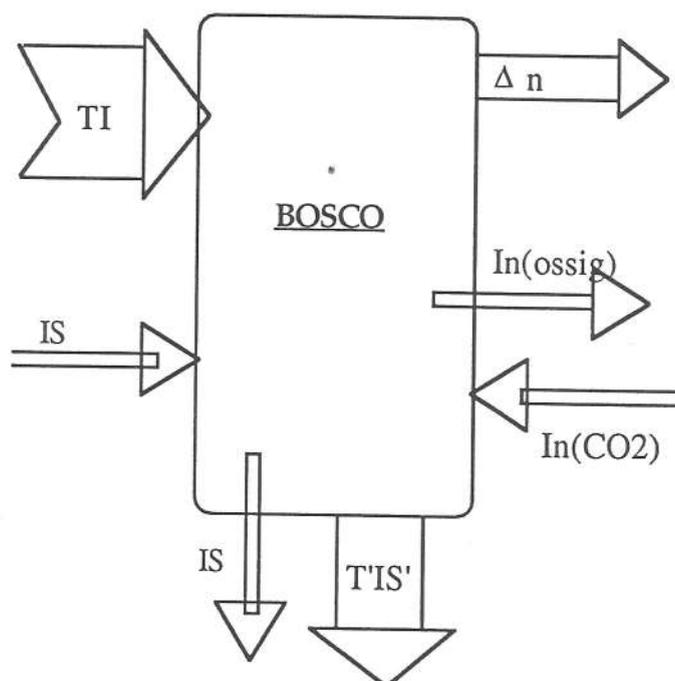


Fig.2. Diagramma del flusso energetico per la fotosintesi. Se si invertono le frecce orizzontali si ottiene il diagramma di flusso energetico per la combustione

In figura è rappresentato un diagramma di flusso per la macchina "bosco" operante in condizioni stazionarie. Nel bosco entrano le seguenti correnti:

(1) Una S-corrente I_S (con la luce solare). La corrente I_S è connessa ad una corrente di energia $T I_S$ dove T è la temperatura assoluta della superficie del sole ($T=6000$ K).

(2) Una n -corrente $I_n(\text{CO}_2)$ di anidride carbonica e una n -corrente $I_n(\text{H}_2\text{O})$ di acqua. La prima è connessa ad una E-corrente $\mu(\text{CO}_2) I_n(\text{CO}_2)$; la seconda ad una E-corrente $\mu(\text{H}_2\text{O}) I_n(\text{H}_2\text{O})$. I fattori $\mu(\text{CO}_2)$ e $\mu(\text{H}_2\text{O})$ misurano il "carico" di energia delle rispettive n -correnti $I_n(\text{CO}_2)$ ed $I_n(\text{H}_2\text{O})$. Tradizionalmente, questi fattori $\mu(\text{CO}_2)$ e $\mu(\text{H}_2\text{O})$ vengono indicati come *potenziali chimici*.

Dal bosco escono le correnti seguenti:

(1) Una S-corrente $I_{S'} > I_S$. Questa S-corrente è connessa ad una corrente di energia $T' I_{S'}$ dove T' è la temperatura assoluta del bosco ($T' = 300$ K circa). $I_{S'}$ è associata alla radiazione di luce infrarossa alla temperatura T' e (principalmente) al flusso d'aria attraverso il bosco.

(2) Una n -corrente $I_n(\text{legname})$ di legname ed una n -corrente $I_n(\text{O}_2)$ di ossigeno. Ambedue queste n -correnti sono connesse alla corrente di energia totale $\mu(\text{legname}) I_n(\text{legname}) + \mu(\text{O}_2) I_n(\text{O}_2)$. I fattori $\mu(\text{legname})$ e $\mu(\text{O}_2)$ sono i potenziali chimici del legname e dell'ossigeno gassoso e rappresentano una misura del carico energetico delle rispettive n -correnti.

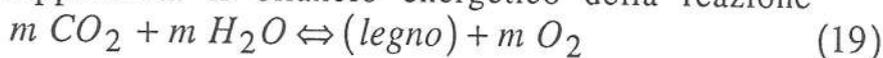
Il confronto delle Figg. 1 e 2 illustra chiaramente la similitudine operativa tra una macchina termica ed un bosco: come una

macchina scarica su una corrente di quantità di moto (o in una corrente di momento angolare o, se connessa ad una generatore, su una corrente di cariche) parte dell'energia trasportata nella macchina dalla corrente di entropia entrante, un bosco scarica su alcune n-correnti parte dell'energia trasportata nel bosco dall'entropia di una corrente entropica entrante (di luce). Il fatto che le n-correnti siano più cariche di energia quando fluiscono fuori dal bosco rispetto a quando fluiscono dentro al bosco è espresso dal fatto che, nella trasformazione di CO_2 e H_2O in legno e O_2 , i valori dei potenziali chimici associati aumentano.

La parte di corrente di energia che viene trasferita nel bosco dalla S-corrente entrante alla n-corrente uscente è data da

$$\begin{aligned} & \mu(\text{legname})I_n(\text{legname}) + \mu(O_2)I_n(O_2) - \\ & - \mu(CO_2)I_n(CO_2) - \mu(H_2O)I_n(H_2O) = \\ & = [\mu(\text{legname}) + m\mu(O_2) - m\mu(CO_2) - m\mu(H_2O)]I_n(\text{legname}) = \\ & = \mu I_n(\text{legname}) \end{aligned} \quad (18)$$

Qui si è fatta l'ipotesi che alla sintesi di una molecola di legno concorrano m molecole di CO_2 ed m molecole di H_2O e che nel processo vengano liberate m molecole di O_2 . Quindi la (18) rappresenta il bilancio energetico della reazione



La corrente di energia (18) è il "lavoro compiuto" per unità di tempo dal bosco. Infatti, la (18) esprime un lavoro compiuto per unità di tempo come, ad esempio, $\Delta\Phi I_Q$ rappresenta il lavoro compiuto per unità di tempo, cioè la potenza di un motore termico abbinato ad un generatore elettrico. Questo risulta evidente quando si consideri che, in linea di principio, la corrente di energia (18) può essere completamente trasferita in una corrente di carica I_Q . Questo tipo di trasferimento, cioè di energia da una corrente n ad una corrente Q è esattamente ciò che avviene, per esempio, in una cella a combustibile che opera reversibilmente (Fig.3). Sotto l'ipotesi della reversibilità, la corrente di entropia I_S diretta verso la cella è uguale alla corrente alla corrente di entropia I'_S diretta fuori della cella, cosicché $TI_S - TI'_S = 0$, dato che la temperatura T è la stessa per le due correnti.

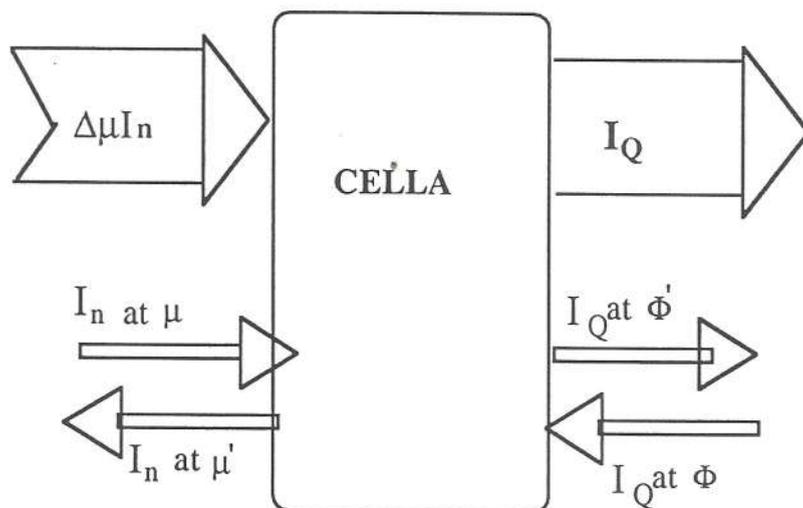


Fig.3. Diagramma del flusso energetico per una cella a combustibile che lavora reversibilmente.

Per questa ragione, le correnti entropiche e le correnti energetiche che le accompagnano non sono state rappresentate in Fig.3. Per una cella a combustibile che opera irreversibilmente, il flusso di energia $\Delta\Phi I_Q$ che esce dalla macchina insieme alla carica elettrica differisce dal flusso di energia $\Delta\mu I_n$ che entra nella macchina insieme alla quantità di sostanza per

$$T(I_S' - I_S) = T I_S (\text{creata}),$$

dove $I_S (\text{creata})$ rappresenta il flusso di entropia creata nella macchina :

$$\Delta\mu I_n = \Delta\Phi I_Q + T I_S (\text{creata}) \quad (20)$$

Inoltre, poichè le frecce orizzontali della Fig.2 sono invertite, il diagramma che ne risulta rappresenta il diagramma di flusso del processo inverso della fotosintesi, cioè, la combinazione di legno e ossigeno per dare CO_2 e H_2O .

Quello del bosco costituisce solo un semplice esempio di una grande varietà di processi che si possono descrivere con l'aiuto della grandezza n , della sua corrente I_n , e del "fattore di carico energetico" μ , cioè del potenziale chimico. Ciò nonostante, l'esempio aiuta a mostrare come il potenziale chimico μ , tradizionalmente trascurato, è per lo meno altrettanto utile, per comprendere molti dei processi che avvengono nel mondo circostante, quanto più familiari grandezze intensive come la temperatura T , il potenziale elettrico Φ , la velocità v e la velocità angolare ω .

VIII. CONSEGUENZE SULL'INSEGNAMENTO DELLA FISICA.

Quando si sottolinea il ruolo delle grandezze sostanziali, la suddivisione della fisica in diverse branche si riduce solo alla

classificazione di processi naturali in relazione alla grandezza sostanziale che svolge il ruolo dominante in ciascun caso. Il metodo della descrizione resta comunque lo stesso nelle varie branche come si è mostrato negli esempi. Da questo punto di vista allora, la fisica appare naturalmente come un unico insieme di regole capaci di descrivere i più diversi fenomeni naturali in modo unificato.

Oltre al suo ampio campo di applicazione, la descrizione di processi fisici mediante grandezze sostanziali ha il vantaggio di essere facile da comprendere. Poiché le varie grandezze sostanziali come diversi tipi di "fluidi", i processi naturali si possono semplicemente visualizzare in termini di aumento, diminuzione e fluire di queste grandezze nello spazio e nel tempo. Questa rappresentazione si può anche proporre anche senza riferimenti matematici. I diagrammi di flusso introdotti prima forniscono chiari esempi di questo modo di procedere: il bilancio delle grandezze fisiche associate ai processi rappresentati dai vari diagrammi si può comprendere senza il ricorso esplicito a formule matematiche. Infatti, questi diagrammi richiedono un calcolo grafico elementare che, in un corso introduttivo di fisica, si può utilizzare per comprendere come i processi fisici vengono descritti in termini di grandezze sostanziali. Con un po' di immaginazione da parte dell'insegnante, l'uso di tali diagrammi può essere incorporato in una sorta di gioco del domino.

Il Progetto di Fisica di Karlsruhe comincia con un corso basato su queste idee rivolto a bambini tra i 10 e i 12 anni. Il concetto centrale di questo corso è l'energia o, più precisamente, il flusso di energia e le varie forme di trasporto energetico. Sottolineando costantemente l'importanza del ruolo giocato dal flusso di energia nelle cose che accadono nella vita quotidiana, si porta all'attenzione del bambino il fatto che l'energia richiede sempre un "portatore di energia" per trasportarla da un luogo all'altro. Da principio questi portatori si possono facilmente individuare, oggetti che si possono vedere come alimenti, combustibili, acqua ed aria. Tuttavia, col procedere del corso, i portatori di energia che vengono introdotti diventano sempre meno concreti e infine diventano concetti astratti come la carica elettrica o il momento angolare. Uno dei vantaggi di questo approccio è che la fisica non viene più divisa in una serie di branche separate ma, invece, viene presentata come un metodo generale per descrivere fenomeni fisici e chimici. Con ciò la fisica appare come una scienza unificante.

IX. CONCLUSIONE

Si è compiuto un tentativo di presentare un quadro del ruolo fondamentale che le grandezze sostanziali hanno in fisica. Un approccio alla fisica basato su queste grandezze ha diversi vantaggi rispetto alla tradizionale struttura concettuale della fisica.:

(1) Poiché le grandezze fondamentali della fisica moderna sono di natura sostanziale, ognuna di queste si può facilmente visualizzare, cioè, come una sorta di fluido che è contenuto e fluisce nello spazio e che si può anche creare e distruggere localmente.

(2) Una divisione della fisica* in branche non ne rispetta l'unità dato che le descrizioni dei fenomeni fisici più diversi seguono le stesse regole formali. Così la conoscenza di una sola branca della fisica fornisce anche un'analogia per i modi e i mezzi attraverso i quali i fenomeni vengono descritti in altre branche della fisica.

Queste considerazioni hanno speciale rilevanza per gli insegnanti di fisica poiché questa concezione si può introdurre anche ad un livello molto elementare. Pertanto, è possibile realizzare un corso introduttivo di fisica a partire da questo semplice quadro, introducendo più avanti il necessario supporto matematico al calcolo. In questo modo è possibile presentare una descrizione coerente della natura facile da visualizzare ed in pieno accordo con i principi fondamentali della fisica odierna.

ENTROPIA, LA RESURREZIONE DEL CALORICO - UNO SGUARDO ALLA STORIA DELLA TERMODINAMICA

DI G. FALK

Institut für Physik, Universität Karlsruhe, Germany.

Tradotto da "Eur. J. Phys. 6 (1985)".

1. INTRODUZIONE

L'entropia viene considerata una delle grandezze più importanti ma anche più astratte e meno visualizzabili della fisica. Una più profonda considerazione dimostra tuttavia che questa opinione può essere attribuita a motivi storici e che l'entropia non è, per sua natura, difficile da visualizzare. Non più dell'energia e, per certi aspetti, anche più facile. Una semplice descrizione dell'entropia è strettamente connessa a quella della parola "calore".

Nel linguaggio comune il "calore" viene presentato come appartenente ad un corpo dal quale può uscire o entrare. Ciò viene espresso con frasi come "le pareti della casa impediscono al calore di uscire" oppure "nel mare si accumula calore". In queste proposizioni il calore viene rappresentato come una sorta di sostanza, un tempo chiamata "calorico", che è localizzata e in grado di fluire da un corpo all'altro.

Per il fisico, tuttavia, il calore non è un tipo di sostanza, ma una forma di energia. Matematicamente ciò significa che il calore è rappresentato da un differenziale non-perfetto; il che implica che l'energia può fluire dentro o fuori da un sistema sotto forma di calore, ma che sarebbe sbagliato immaginare che l'energia sia immagazzinata nel sistema sotto forma di calore. Il calore cessa di essere tale non appena entra nel sistema ed è indistinguibile dall'energia introdotta nel sistema sotto altre forme.

Il concetto di forma di energia fu concepito dagli scopritori del principio di conservazione dell'energia. Altrimenti, sarebbe risultato molto difficile introdurlo in una formulazione matematica della termodinamica, obiettivo perseguito prima di tutti da Rudolf Clausius. E' da allora che il calore ha perduto la semplice proprietà di essere un tipo di sostanza, proprietà che, ciò nonostante, ha conservato nel linguaggio comune.

Vi è, tuttavia, una grandezza caratteristica dei fenomeni termici che possiede tutte le proprietà associate alla parola "calore" nel linguaggio comune: l'entropia. Infatti, l'entropia di Clausius è proprio il vecchio "calorico" abbandonato come concetto inutile. Questo è difficile da riconoscere poiché il ritorno di questo concetto nel catalogo delle grandezze fisiche fu caratterizzato da una forma molto attraente e così apparve come qualche cosa di nuovo. Da questo punto di vista l'entropia è anche più antica dell'energia e

perciò non dovrebbe essere più difficile da comprendere. Uno sguardo alla storia della teoria del calore basterà a documentare quanto affermo.

2. QUANTITÀ E INTENSITÀ DI CALORE

La comprensione concettuale dei fenomeni termici procede in modo diverso da quella del moto. Da una parte, la teoria del calore si è sviluppata più lentamente della meccanica, dall'altra il contributo concettuale essenziale della teoria del calore venne in parte maggiore da chimici, fisici ed ingegneri più che da fisici matematicamente orientati o da matematici.

Storicamente la prima figura di spicco nella descrizione concettuale dei fenomeni termici è il chimico e fisico scozzese Joseph Black (1728-99). Black riconobbe (come Johann Heinrich Lambert, 1728-77) che una comprensione dei fenomeni termici richiede due concetti diversi e indipendenti: *quantità di calore* e *intensità di calore*. La seguente spiegazione del primo di questi concetti si trova nelle sue *Lectures on the Elements of Chemistry* (edite da Robinson, pupillo di Black, quattro anni dopo la morte di questi): "Se, per esempio, abbiamo un *pound* di acqua in un recipiente e due *pound* in un altro, e queste due quantità d'acqua sono ugualmente calde, come risulta confrontandole con un termometro, è evidente che i due *pound* devono contenere il doppio della quantità di calore che è contenuta in un *pound*" (Black 1803).

Questa spiegazione è univoca e chiara. Il calore di Black è una quantità che è *contenuta* in un corpo e che può *fluire* dentro o fuori del corpo ovvero è una grandezza estensiva di natura *sostanziale*.

Il secondo concetto, l'intensità del calore, era già noto prima di Black come *temperatura*. Secondo Black ha la natura di una tensione o una pressione alla quale è soggetto il calore contenuto nel corpo. Di conseguenza esprime una generale tendenza del calore a lasciare il corpo in cui è contenuto. Se due corpi sono posti a contatto (oggi diremmo "a contatto termico") il calore fluisce fuori dal corpo nel quale la sua intensità (temperatura) è più alta ed entra nel corpo in cui l'intensità del calore è minore. Il flusso cessa quando il calore ha la stessa intensità nei due corpi; cioè quando si trovano alla stessa temperatura. Black definisce questo come *stato di equilibrio termico* tra i due corpi.

Nel linguaggio odierno, Black asserisce l'esistenza delle seguenti grandezze:

S = *quantità di calore*. È contenuta nei corpi e si può descrivere come una "sostanza" localizzabile.

I_S = *corrente di calore* o corrente di S . Si considera positiva quando esce dal corpo.

T = *temperatura*, misura la tensione a cui è soggetta S in un sistema

fisico. La scala di temperatura si può scegliere arbitrariamente, fatte salve due condizioni: (1) se due corpi sono a contatto, il calore fluisce dal corpo a temperatura più alta a quello a temperatura minore. (2) se non vi è corrente di S, quando due corpi sono a contatto termico, questi devono avere lo stesso valore di T e sono in equilibrio termico.

Bisogna notare che l'idea del calore come sostanza fu sviluppata anche da vari scienziati prima di Black nei secoli XVII° e XVIII°. Questa sostanza venne indicata dapprima con il nome di "flogisto" e poi, alla fine del XVIII° secolo (Lavoisier, Berthollet) con quello di "calorico".

3. LA CAPACITA' TERMICA

La rappresentazione del calore come sostanza contenuta nei corpi e che può fluire dall'uno all'altro favorisce l'idea che un aumento del calore S contenuto in un corpo produce un aumento della "tensione" del calore, cioè della sua temperatura. Ciò è in accordo con la proposizione prima enunciata riguardo al flusso di calore tra due corpi e lo stato finale di equilibrio termico che infine si raggiunge. In termini matematici questo significa che

$$\Gamma = \frac{\partial S}{\partial T} > 0 \quad (1)$$

Black diede alla grandezza Γ il nome di *capacità termica del corpo*. Secondo la (1), questa non può mai essere negativa. E ciò per un semplice motivo. Poniamo che un corpo di capacità termica negativa venga portato a contatto termico con un corpo di capacità termica positiva e che la temperatura del secondo sia più alta di quella del primo. Allora le temperature di ambedue i corpi diminuirebbero a causa del flusso del calore dal secondo corpo al primo. Supponiamo inoltre che la capacità termica del secondo corpo sia maggiore di quella del primo (in valore assoluto): allora, stabilito il contatto termico, non solo calerebbero ambedue le temperature; ma crescerebbe anche la loro differenza. Pertanto, a causa del contatto termico, i due corpi si raffredderebbero "spontaneamente" e in modo tale che tra di essi non si stabilirebbe mai l'equilibrio termico.

All'interno della descrizione di Black dei fenomeni termici queste considerazioni dimostrano che la capacità termica è un'utile grandezza e che la sua positività ha un significato quando si assuma che il libero trasferimento di calore tra due corpi a diversa temperatura conduca all'equilibrio termico. Secondo Gibbs la condizione che Γ sia positiva è una condizione di stabilità termodinamica.

E' notevole, dal punto di vista storico, che il concetto di capacità termica sia stato accettato così prontamente. La semplice spiegazione di ciò è che questa grandezza ricalca idee precedentemente sviluppate in cui la descrizione dei fenomeni termici é basata unicamente sul concetto di temperatura. Inoltre, vi era la speranza che la capacità termica potesse aiutare a trovare la scala di temperature "vera" o "reale". La definizione di temperatura era sentita come insoddisfacente perché conteneva molte cose arbitrarie:

- (1) la scelta della sostanza termometrica;
- (2) la scelta della grandezza X da misurare (X=pressione, volume, variazione relativa di volume, ecc.);
- (3) la relazione $T=f(X)$.

Si sperava che, misurando le capacità termiche mediante la scala "corretta" (o, meglio, i calori specifici Γ/m) questi risultassero indipendenti dalla scala, cioè una costante caratteristica del materiale. Questa speranza cadde progressivamente a cominciare dalle ricerche di Lavoisier e Laplace (1780-84) sulla dipendenza del calore specifico dalla temperatura e poi con il lavoro di Dulong e Petit (1817). Intanto il concetto di capacità termica si affermò in modo tale da giocare un ruolo decisivo e, talvolta, purtroppo, esagerato. Oggi si attribuisce il nome di capacità termica al prodotto $T\Gamma$, invece che a Γ .

4. CALORE LATENTE

Se si scrive l'eq. (1) nella forma

$$\Delta S = \Gamma \Delta T \quad (2)$$

si potrebbe dedurre che il calore contenuto in un corpo e la sua temperatura sono sempre collegati da un'equazione di questa forma; cosicché si potrebbe assumere questa come definizione di ΔS . Questo, comunque, non è sempre possibile: i processi di fusione ed evaporazione e, in generale, i cambiamenti di fase, dimostrano che non è corretto. Per Black vi erano prove dirette dell'indipendenza e priorità della grandezza S. In una serie di ingegnosi esperimenti ed osservazioni, Black poté dimostrare che la fusione del ghiaccio e l'evaporazione dell'acqua a pressione costante -cioè sotto condizioni familiari a chiunque - avvengono senza variazioni di temperatura e tuttavia richiedono la somministrazione di notevoli quantità di calore.

Ora, la fusione è un processo in cui un corpo, per esempio una certa quantità d'acqua, viene generata o "creata" mentre un altro corpo, cioè il ghiaccio, viene distrutto o "annichilato". La creazione dell'acqua liquida equivale alla generazione di tutte le grandezze

fisiche in essa contenute: la massa Δm dell'acqua, la quantità di calore ΔS contenuta nell'acqua e molte altre che non ci interessano in questo momento. Così, per l'acqua, come per ogni altro materiale deve valere una relazione della forma

$$\Delta S = \sigma \Delta m \quad (\Delta T = 0) \quad (3)$$

dove Δm e ΔS rappresentano le variazioni di massa e di calore e σ la relazione tra Δm e ΔS (a temperatura costante) caratteristica del materiale in esame. Una relazione come la (3) esiste, dunque, sia per l'acqua liquida che per il ghiaccio con valori diversi per σ_{acqua} e σ_{ghiaccio} . La differenza $A = \sigma_{\text{acqua}} - \sigma_{\text{ghiaccio}}$ è ciò che Black chiama *calore latente* della transizione di fase ghiaccio-acqua e - moltiplicato per T - è così chiamato ancora oggi. La (3) si può anche scrivere

$$\sigma = \frac{\partial S(T, m)}{\partial m} \quad (4)$$

La ragione per cui nell'eq.(1) si usò il simbolo di derivata parziale è ora evidente per la prima volta: il calore S contenuto in corpo non è connesso solo con la T , ma anche ad altre caratteristiche fisiche del corpo. Per lo meno alla massa m , come risulta evidente dal procedimento di Black. Infatti, come vedremo, S dipende anche da altre grandezze fisiche e in particolare dalla pressione e dal volume. La dipendenza del calore S da diverse grandezze fu un serio ostacolo che fu decisivo non solo per il destino del sistema concettuale di Black ma anche per la teoria del calore nel secolo seguente.

5. PROCESSI ADIABATICI.

Il problema di determinare le caratteristiche fisiche dei corpi connesse con la quantità di calore in essi contenuta è reso difficile dal fatto che non sembra esservi nessun mezzo per una misura diretta di S e delle sue variazioni. Vi è, comunque, un modo per sottrarsi a queste difficoltà: mantenere costante S e vedere quali grandezze risultano collegate sotto questo vincolo. L'idea suggerisce immediatamente il seguente esperimento: rinchiudere il corpo in un involucro impenetrabile al calore (adiabatico) - facendo l'ipotesi, per il momento, che l'involucro possa mantenere invariato S - e studiare tutti i cambiamenti del corpo che sono permessi dall'involucro.

Tali esperimenti non furono mai compiuti. Comunque Gay-Lussac (1807) pubblicò un esperimento, la cosiddetta "espansione libera" di un gas, che si può considerare come un caso speciale (estremo) di espansione adiabatica - in cui, come vedremo, S non rimane costante, ma aumenta - ma che non era stata interpretata come tale. I processi adiabatici nei gas non vennero spiegati fino a che Poisson

(1823) e Carnot (1824) riconobbero il significato di questi processi per la teoria del calore.

Quale fu la ragione che fece trascurare l'importanza dei processi nei quali $S = \text{costante}$? Una possibile risposta è che se ci si limita a corpi liquidi e solidi, l'isolamento adiabatico fissa praticamente il volume di tali sistemi e rende il volume quasi indipendente dalla pressione. Comunque, questa non può essere stata la ragione decisiva poiché con i gas si era ormai imparato a lavorare. Si sapeva dagli anni 1780 che i gas che espandono liberamente nell'atmosfera raffreddano. Il processo inverso, il riscaldamento dell'aria, per esempio, per compressione adiabatica, un effetto che può essere molto vistoso, non fu scoperto da un fisico o un chimico. Nel 1803 un operaio in una fabbrica francese di fucili a Etienne en Forez, realizzò un'applicazione pratica dell'effetto inventando l'accendino pneumatico. Solo allora si risvegliò l'interesse degli scienziati per il fenomeno. La ragione principale del fatto che i processi adiabatici erano praticamente ignorati risiede probabilmente nel fatto che di tutti i concetti di Black quelli che furono derivati - e, in particolare, la capacità termica - vennero accettati più prontamente e ritenuti più importanti della grandezza basilare S , il calore. Così la logica dello schema concettuale di Black venne rovesciata.

Dal punto di vista dello schema concettuale di Black l'accendino pneumatico dimostrava che il calore S contenuto in un gas dipende dalla temperatura T , dalla pressione p e dalla massa m ; cioè che $S = S(T, p, m)$. Se S ed m sono fissati, da $S(T, p, m) = \text{cost}$ segue che

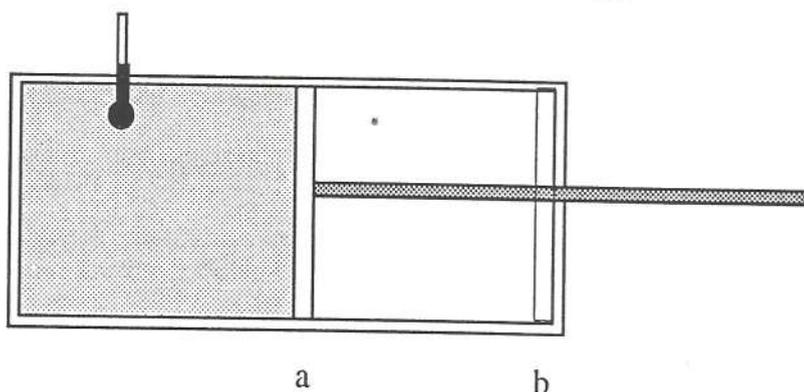
$$\frac{dS}{dT} = \frac{\partial S(T, p, m)}{\partial T} + \frac{\partial S(T, p, m)}{\partial p} \frac{dp(T)}{dT} \quad (5)$$

Questa relazione è difficile da verificare per i solidi e i liquidi a causa della debole dipendenza del calore S dalla pressione. Così il secondo termine della (5) è trascurabile, di modo che sembra che ci sia un solo tipo di capacità termica. Per i gas, tuttavia, il secondo termine non è trascurabile.

6. LA PRODUCIBILITA' DI CALORE S

Non è per niente ovvio che il calore S contenuto in un gas dipenda non solo da T ed m ma anche da p . Questa difficoltà sarebbe stata enfatizzata dall'esperimento di Gay-Lussac del 1807, se non fosse stata riconosciuta per ciò che è; e cioè che il calore S di un sistema può essere incrementato non solo per flusso dall'esterno del corpo verso l'interno, ma anche dalla produzione di calore al suo interno. Il fenomeno di cui stiamo parlando è facilmente dimostrato da un processo di espansione adiabatica. Consideriamo un gas contenuto

in un cilindro dotato di pistone mobile. Il cilindro e il pistone siano di materiale perfettamente isolante per il passaggio di S.



Consideriamo il seguente processo:
Il pistone viene mosso dalla posizione iniziale a alla posizione b e poi riportato in a. Poniamo che la temperatura del gas possa venire letta per ogni posizione del pistone. L'esperimento porta ai seguenti risultati:

(1) Se il pistone viene mosso abbastanza lentamente da a a b il gas si raffredda passando da una temperatura iniziale T_a ad una T_b che risulta essere un minimo in confronto ai valori che si producono nei processi che esamineremo cosicché la indicheremo come

$$T_b(\text{min}) < T_a.$$

Se il pistone viene lentamente riportato in a il gas riprende la temperatura iniziale T_a .

(2) Se il pistone viene mosso rapidamente da a a b, il gas si raffredda di meno; anzi, più rapidamente il pistone passa da a a b, tanto minore è il raffreddamento. La temperatura finale T_b è una misura diretta della rapidità con cui il pistone passa dalla posizione a alla posizione b. Un moto da a a b che sia "infinitamente rapido" conduce alla temperatura massima

$$T_b(\text{max}) \leq T_a.$$

Le temperature finali ottenibili in questo modo coprono l'intervallo $[T_b(\text{min}) \div T_b(\text{max})]$

Gay-Lussac in realtà tentò di determinare la temperatura $T_b(\text{max})$ attraverso il suo esperimento di espansione libera e dalle sue misure concluse che $T_b(\text{max}) = T_a$ per un gas ideale.

Se ora il pistone viene riportato indietro dopo un'espansione rapida -abbastanza lentamente da poter seguire tutto ciò che avviene nella compressione- il gas avrà sempre una temperatura $T' > T_a$. Il gas può essere riportato alla temperatura iniziale T_a mediante la sottrazione di una certa quantità di calore $\Delta S'$ che dipende da $T' - T_a$. Poiché il gas era contenuto in un recipiente adiabatico durante l'intero processo di espansione e susseguente compressione, cosicché il calore non era nè fornito nè sottratto, dobbiamo concludere:

Il calore $\Delta S'$ che dev'essere sottratto al gas per riportarlo al suo stato iniziale, è stato prodotto nell'espansione.

Un'altra conclusione che si ricava dall'esperimento prima descritto è che l'introduzione di un corpo in un recipiente termicamente isolante non assicura per niente che il calore S contenuto nel corpo si conservi, cioè che $S = \text{costante}$. Questo avviene solo se i processi che avvengono in condizioni adiabatiche hanno luogo "lentamente" (più precisamente, se si svolgono in modo tale che tutte le differenze delle grandezze intensive coinvolte si mantengono abbastanza piccole). In effetti questa è un'enunciazione della seconda legge della termodinamica: in ogni processo possibile in condizioni di isolamento adiabatico, il calore S contenuto nel sistema può aumentare, ma non può mai calare. Un calo di S è possibile solo se l'isolamento viene infranto per permettere il flusso di calore fuori dal sistema. Così il calore prodotto in qualche modo può essere rimosso e trasferito dal sistema ad un altro, solitamente chiamato *ambiente*. Comunque, il calore creato in una trasformazione non può essere distrutto. In termini fisici: la produzione di calore è irreversibile.

‡ L'esperimento prima descritto non è mai stato fatto, sia come esperimento concettuale o reale, anche se è costituito da due esperimenti comuni che lo suggeriscono. I due esperimenti parziali sono la compressione, corrispondente al moto del pistone nell'accendino pneumatico, e l'espansione infinitamente rapida, corrispondente all'espansione libera di Gay-Lussac. Erano quindi a portata di mano le condizioni sperimentali per sostenere le considerazioni sopra esposte. Inoltre, la produzione di calore era già stata assodata nell'esperimento di Gay-Lussac. Ciò nonostante, le ovvie conclusioni riguardo alle proprietà del calore non vennero tirate. Supponiamo per un momento che si fosse concluso che il calore viene creato. La reazione, probabilmente, sarebbe stata la stessa di trent'anni dopo: la S di Black, allora chiamata "calorico", fu dichiarata un concetto sbagliato perché "non in accordo con i fatti". A quel tempo la vecchia dottrina filosofica (pregiudizio) secondo la quale per ogni grandezza di tipo *sostanziale* deve valere una legge di conservazione, era molto forte. L'idea che una sostanza possa essere creata e annichilita può far parte della fantasia letteraria dell'uomo, come dimostrano le fiabe, ad esempio, ma tali "inaudite" idee non potevano trovar posto nel pensiero scientifico.

7. CARNOT: CALORE E LAVORO

Carnot (1824) sollevò una nuova questione riguardo al calore: che relazione c'è tra calore e lavoro? La questione fu suscitata dal grande significato economico che le macchine a vapore inglesi avevano già raggiunto. Carnot era motivato dal problema pratico di

migliorare queste macchine, cioè la produzione di una certa quantità di lavoro - solitamente misurata pompando una certa quantità d'acqua da un pozzo - tramite la combustione della minima quantità di carbone. Egli volse la questione nel problema scientifico: che cosa determina il limite superiore per il lavoro prodotto da una macchina termica?

Le opinioni espresse sul saggio di Carnot, storicamente, sono state molto diverse. Dapprima, per un decennio, fu completamente ignorato dal mondo scientifico. Poi fu scoperto e pubblicizzato da Clapeyron (1834), un ingegnere minerario e stradale, ma senza che ci fosse alcuna reazione notevole. Negli anni '40 era ancora considerata sbagliata ed era trascurata. Fu finalmente apprezzata da Thomson (più tardi Lord Kelvin) in un suo lavoro (1848) sulla costruzione della scala assoluta delle temperature in cui applicò la linea di pensiero di Carnot. Oggi è fuori questione che il saggio di Carnot vada annoverato tra i massimi lavori scientifici. Se non altro perché contiene i fondamenti della termodinamica odierna. Dei risultati delle considerazioni di Carnot, due sono di primario interesse per noi:

- (1) La scala arbitraria di temperature di Black fu sostituita da una scala di temperature assoluta;
- (2) Oltre al calore S - che Carnot chiama "calorico" e che oggi chiamiamo *entropia* - si può costruire una seconda grandezza estensiva E , nell'ambito della teoria di Carnot (ma non introdotta dallo stesso Carnot) che è indipendente da S e che oggi è nota come *energia*.

Sottolineo il fatto che nella teoria di Carnot il calore S e l'energia E sono diverse grandezze estensive . Come il calore S , l'energia E si può immaginare come una "sostanza" che ha sede nel corpo e, come S , può fluire dentro o fuori dal corpo. Così, oltre ad una corrente di calore I_S vi è una corrente di energia I_E .

Ora una proposizione centrale della teoria di Carnot afferma che I_S , I_E e T sono connessi dalla seguente regola generale: se da un corpo che si trova a temperatura assoluta T fluisce una corrente di calore I_S , allora questa è sempre accompagnata da una corrente di energia I_E , tale che

$$I_E = T I_S \quad (6)$$

Da questa relazione segue che se una corrente di calore I_S esce da un corpo 2 di fissata temperatura T_2 , dallo stesso corpo deve uscire anche una corrente di energia $T_2 I_S$. Se la quantità totale di calore che ha lasciato il corpo, aumentata, se del caso, da una certa quantità di calore prodotta all'esterno del corpo, viene trasferita ad un altro corpo 1 di temperatura $T_1 < T_2$ (anche questa fissata), una corrente di calore I'_S ($> 0 = I_S$) entra nel corpo e, assieme a questa, una corrente di energia $T_1 I'_S$. Vi è così una differenza ΔI_E tra la corrente che esce dal corpo 2 e quella che entra nel corpo 1.

$$\begin{aligned}\Delta I_E &= T_2 I_S - T_1 I'_S = (T_2 - T_1) I_S - T_1 (I'_S - I_S) = \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_2} (T_2 I_S) - T_1 I_S \text{ (prodotta)}\end{aligned}\quad (7)$$

Ora, com'è ben noto, il quoziente

$$\frac{\Delta I_E}{T_2 I_S}$$

è chiamato "rendimento" η di una macchina che fornisce una corrente di energia ΔI_E , utilizzando il trasferimento di calore da un corpo a più alta temperatura T_2 ad un corpo a temperatura T_1 più bassa. L'eq.(7) mostra che il rendimento η è uguale al rendimento massimo di Carnot $(1 - T_1/T_2)$ diminuito del "contributo dell'irreversibilità"

$$\frac{T_1 I_S \text{ (prodotta)}}{T_2 I_S}$$

Questo si annulla per una macchina che lavora reversibilmente.

La proprietà dell'energia manifestata dall'eq.(6), cioè di essere trasportata insieme ad altre grandezze estensive (in questo caso con la grandezza S) è valida in generale. Una corrente di energia è sempre accompagnata almeno da un'altra corrente di una grandezza estensiva o, secondo Herrmann:

il flusso di energia è sempre "portato" da un'altra grandezza estensiva. Le diverse "forme di energia" non sono altro che energia accompagnata o portata da grandezze estensive diverse, ed in una trasformazione di energia cambiano i portatori dell'energia.

8. LO SVILUPPO DELLA TEORIA DEL CALORE DOPO IL 1840

Lo sviluppo della teoria del calore com'era progredito per un secolo fu interrotto improvvisamente dalla scoperta di Mayer e Joule della conservazione dell'energia. Da questo punto in poi il destino della teoria del calore è familiare ad ogni fisico. L'energia divenne il sostegno principale nella ricostruzione della teoria. Oltre alla sua basilare proprietà di conservazione, l'energia aveva un'altra proprietà fondamentale che la distingue dalle altre grandezze della fisica: può presentarsi in forme diverse e passare dall'una all'altra forma. Da ora in poi la parola "calore" venne usata per indicare una di queste forme. Analogamente "lavoro" indicava un'altra forma di energia, "l'energia meccanica". Guardando le cose in questo modo, una macchina termica è uno strumento che prende energia sotto forma di calore alla temperatura T_2 ed emette energia sotto forma di lavoro e calore alla temperatura T_1 . In generale, ogni processo

fisico, e in particolare i processi ciclici, consistono in questa trasformazione dell'energia.

La proposta avanzata da Clausius di una nuova grandezza fisica alla quale diede il nome di *entropia*, venne considerato un evento scientifico di particolare rilievo. Entropia è l'equivalente greco di "trasformazione". Clausius cercava una misura quantitativa per la trasformazione di lavoro in calore (e vice-versa). Scriveva: "Dobbiamo ora trovare la legge secondo la quale esprimere matematicamente la trasformazione, in modo che l'equivalenza di due trasformazioni possa risultare manifesta dall'uguaglianza dei loro valori. Il valore matematico di una trasformazione si può chiamare *valore equivalente* (1887). L'entropia è proprio il termine tecnico per questo valore equivalente. Clausius usò tre concetti per la costruzione dell'entropia: La forma di energia chiamata calore, la temperatura assoluta ed il concetto di processo reversibile. Lasciando da parte per il momento astrattezza del procedimento di Clausius, l'ostacolo più duro per il principiante è costituito dal fatto che l'entropia che viene costruita usando espressamente processi reversibili, non riguarda solo i processi reversibili, ma è una funzione di stato del sistema fisico in considerazione e perciò è un concetto valido per ogni trasformazione del sistema, reversibile o no.

La caratteristica più peculiare dell'entropia si considera il fatto che aumenta nei processi irreversibili. La frase "morte termica dell'universo" ne è un esempio. Tuttavia, la natura *sostanziale* dell'entropia e, perciò, la sua proprietà di essere localizzata nello spazio e di fluire da un corpo all'altro non è stata chiaramente riconosciuta. Clausius pose un ulteriore ostacolo osservando che il valore dell'entropia (come quello dell'energia) non si può determinare in maniera assoluta, ma solo la sua variazione in una trasformazione. E' notevole che non si sia riconosciuto, neppure oggi, che l'entropia costruita da Clausius con grande sforzo ed ammirevole intuito scientifico non è altro che la vecchia S di Black.

9. IL RUOLO DELLE LEGGI DELLA TERMODINAMICA

Al fine di chiarire ulteriormente la relazione logica tra il modo seguito da Black e Carnot per la costruzione della termodinamica ed il modo "classico" che pone particolarmente l'enfasi sulla prima e la seconda legge, poniamo le seguenti domande:

Vi sono proposizioni nella termodinamica che continuerebbero a valere anche se le due leggi, della conservazione dell'energia e dell'indistruttibilità dell'entropia, venissero violate?

La risposta è tanto semplice quanto sorprendente: tutte le relazioni matematiche tra grandezze fisiche di un sistema fisico che descrivono le sue proprietà continuerebbero a valere. O in modo più

chiaro: Quasi tutte le formule che compaiono nei testi di fisica e, in particolare, di termodinamica, sono indipendenti dalle due leggi. Così queste formule non sarebbero sbagliate se un giorno si scoprisse che non sempre l'energia si conserva o che l'entropia talvolta viene distrutta.

Qual è, allora, il fine delle due leggi nella teoria?

Rappresentano delle affermazioni su come si possono produrre variazioni dell'entropia o dell'energia di un sistema. Così l'energia di un sistema si può variare solo se si ha sotto mano un altro sistema al quale cedere la variazione ΔE dell'energia del primo. Tuttavia, le variazioni di altre grandezze del sistema connesse con la variazione ΔE della sua energia (a causa della struttura interna del sistema) non hanno niente a che vedere con il modo in cui è avvenuta la variazione ΔE . Nel caso di una variazione ΔS dell'entropia di un sistema, la presenza di un altro sistema non è assolutamente necessaria se $\Delta S > 0$, ma lo è se $\Delta S < 0$. Il sistema "non sa" se l'incremento ΔS della sua entropia avviene perché una quantità ΔS di entropia è passata dal secondo al primo sistema o se ΔS è stata creata dentro al sistema (o se ha avuto luogo una combinazione dei due fatti). Il sistema osserva solo che la sua entropia ha subito un incremento ΔS ma "non sa" come questo sia avvenuto. Di conseguenza, ogni relazione che collega l'entropia di un sistema con altre caratteristiche fisiche del corpo non può dipendere dal fatto che l'entropia venga generata internamente o anche se possa essere generata.

Così la proprietà dell'entropia di essere localizzata in un corpo e di poter fluire dentro o fuori di lui non è connessa logicamente con la sua indistruttibilità affermata dalla seconda legge. La proprietà *sostanziale* dell'entropia, che è così importante per visualizzarla, non viene rimarcata quando si sottolinea come proprietà dominante quella di essere prodotta nei processi irreversibili.

Il fatto che vi siano grandezze fisiche generali e che ogni sistema fisico si possa descrivere correlando queste grandezze in un modo che è tipico per ciascun sistema è logicamente indipendente dall'esistenza di un enunciato generale concernente la creazione e/o l'annichilazione di alcune di queste grandezze. Per questa ragione le mutue relazioni tra grandezze termodinamiche ricavate dalle idee di Carnot restano valide anche se le sue personali vedute sulla conservazione delle grandezze con le quali operava si sono rivelate parzialmente errate.

10. CONCLUSIONI DIDATTICHE

Le nostre considerazioni hanno reso plausibile il seguente fatto: l'entropia viene ritenuta non visualizzabile e incomprensibile solo

per un accidente storico; e cioè perchè la teoria di Black e Carnot fu dimostrata erronea dalla scoperta del principio dell'energia. L'idea di classificare l'energia in varie forme e di dare ad una di queste il nome di "calore", in un senso affatto diverso da quello che gli veniva attribuito precedentemente, appariva molto plausibile a quei tempi, ma risultò sfortunata. In primo luogo il concetto di calore perse la sua visualizzabilità e divenne un "differenziale non-esatto" vale a dire una "grandezza di trasformazione" (in opposizione a una "grandezza di stato"). Comunque, come hanno riconosciuto Black e Carnot, poichè una sola grandezza non basta ai fini della descrizione dei fenomeni termici, si rese necessario introdurre in qualche modo la vecchia S di Black. Questa operazione venne compiuta da Clausius con la sua costruzione, opaca e complicata, dell'entropia. In pratica si tornò al punto di partenza dopo un giro difficile e impegnativo. Naturalmente non intendiamo sminuire i contributi dei fisici posteriori a Carnot o affermare che non è stato fatto nulla di veramente essenziale. Al contrario, si ebbe una poderosa espansione dell'orizzonte scientifico. Tuttavia il giro concettuale chiuso comportò una non necessaria complicazione della descrizione.

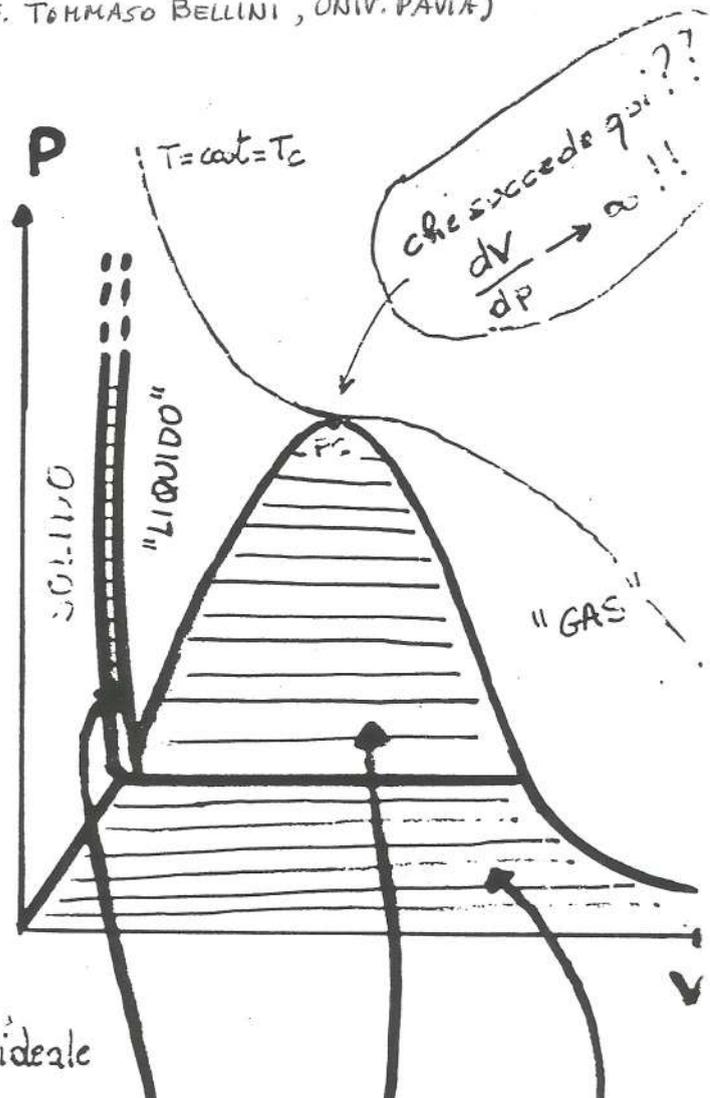
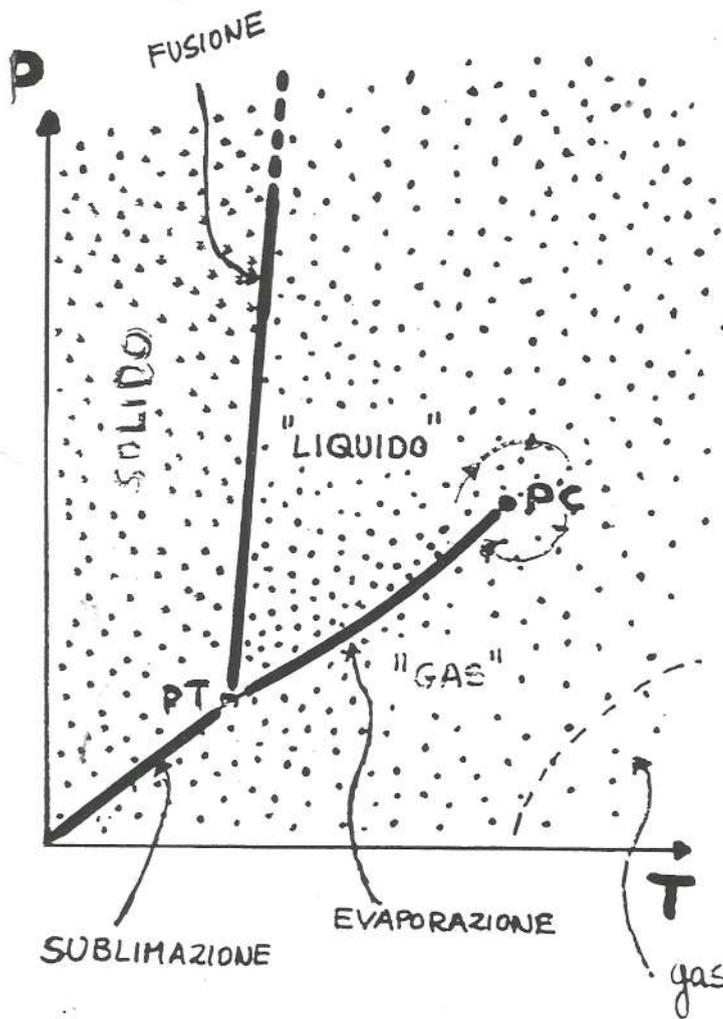
Da questo punto di vista appare degno di considerazione il suggerimento di Job (1972) di usare il termine "calore" nel senso che aveva prima, cioè come sinonimo di entropia. Questo restituirebbe all'entropia la visualizzabilità propria del "calore" di Black e del "calorico" di Carnot. Nel linguaggio comune la parola "calore" indica una quantità che risiede nei corpi e che può fluire dentro o fuori di essi. E' così possibile, anche senza precedenti conoscenze, costruire una rappresentazione dell'entropia ed un supporto intuitivo per il suo utilizzo. Questa rappresentazione dell'entropia è non solo utile qualitativamente ma permette di utilizzare i dettagli quantitativi di processi fisici, chimici e biologici.

Le precedenti considerazioni suggeriscono che l'insegnamento dell'entropia dovrebbe in primo luogo mirare a rappresentare l'entropia come un tipo di sostanza che ha sede nei corpi. Questa rappresentazione appare indispensabile se si vuole utilizzare l'entropia nel lavoro pratico. D'altra parte questa rappresentazione sembra presupporre anche che l'entropia si conservi, come, ad esempio, la carica elettrica. E' particolarmente importante sottolineare che la natura *sostanziale* di una grandezza fisica non comporta necessariamente la sua conservazione. Questo non è in contraddizione con il fatto che l'entropia obbedisca ad una "mezza legge di conservazione" -può essere creata, ma non distrutta - e fornisce così un mezzo concettuale per la descrizione dei processi irreversibili. Se invece si prende l'altra strada e comincia con la proprietà dell'entropia di aumentare nei processi irreversibili, risulta poi difficile comprendere la sua natura *sostanziale*. Come si è

visto, è logicamente impossibile ricavare questa proprietà dell'entropia dalla sua capacità di essere prodotta.

I TRE STATI! ("DIAGRAMMA DI FASE")

TRANSIZIONI DI FASE (PROF. TOMMASO BELLINI, UNIV. PAVIA)

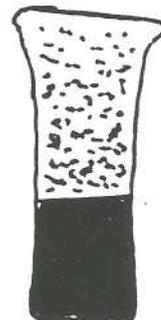


PT → "PUNTO TRIPLO"
(TRE FASI COESISTENTI)

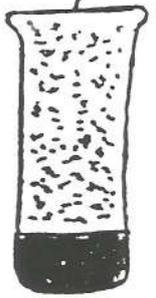
PC → "PUNTO CRITICO"
(la fine della curva di evaporazione)



EQUILIBRIO S-L
(ghiaccio fondente)



EQUILIBRIO G-L
(pentola sul fuoco)

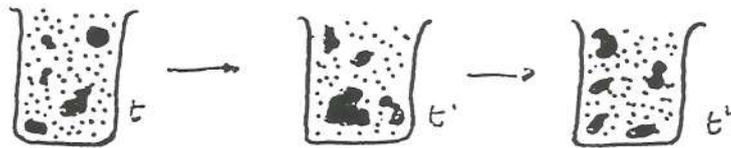


EQUILIBRIO S-G
(naftalina)

Dal Diagramma di Fase posso allora concludere che in realt  esiste...

UNA SOLA FASE "FLUIDA"

- POSSO PASSARE CON CONTINUITA' DA UN "LIQUIDO" AD UN "GAS" SE "GIRO ATTORNO" AL PUNTO CRITICO.
- VICINO AL P_c HO UNA SPECIE DI "FASE IBRIDA", CHE E' ESTREMAMENTE COMPRIBILE, CIOE' "SOFFICE", E LOCALMENTE CONTINUA A "FLUTTUARE" TRA LIQUIDO E GAS



MA...

- La DENSITA' MEDIA, OSSIA : $\rho = \frac{\text{[MASSA NEL VOLUME V]}}{\text{[Volume (macroscopico)V]}}$

(oppure: $n = \frac{\text{[Numero di atomi in V]}}{\text{[Volume]}}$)

"Densita' di massa"

"Densita' di numero"

NEI LIQUIDI E' PRESSOCHE' UGUALE A QUELLA DEI SOLIDI !

- il Calore di fusione e' molto minore di quello di evaporazione
- UN LIQUIDO E' (LONTANO DAL P_c) POCHISSIMO COMPRIBILE, COME UN SOLIDO.

LA QUESTIONE :

CHE COSA DISTINGUE MICROSCOPICAMENTE UN LIQUIDO DA UN GAS (E DA UN SOLIDO) ?

DESCRIZIONE MICROSCOPICA

- FORZE TRA ATOMI ED ENERGIA POTENZIALE DI INTERAZIONE
- "DISTRIBUZIONE SPAZIALE" DEGLI ATOMI
- CARATTERISTICHE DEL MOTO DEGLI ATOMI NELLE TRE FASI

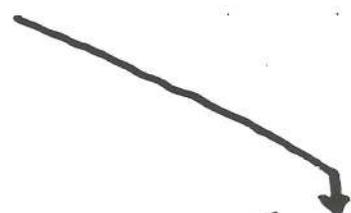
(SIMULAZIONE IN "SISTEMI MODELLO")



PROPRIETA' STATICHE

(significato microscopico di...)

- COMPRIMIBILITA'
- TENSIONE SUPERACIALE (liquidi)



PROPRIETA' DINAMICHE

(significato microscopico di...)

- VISCOSITA'
- DIFFUSIONE
- CONDUCEBILITA' TERMICA

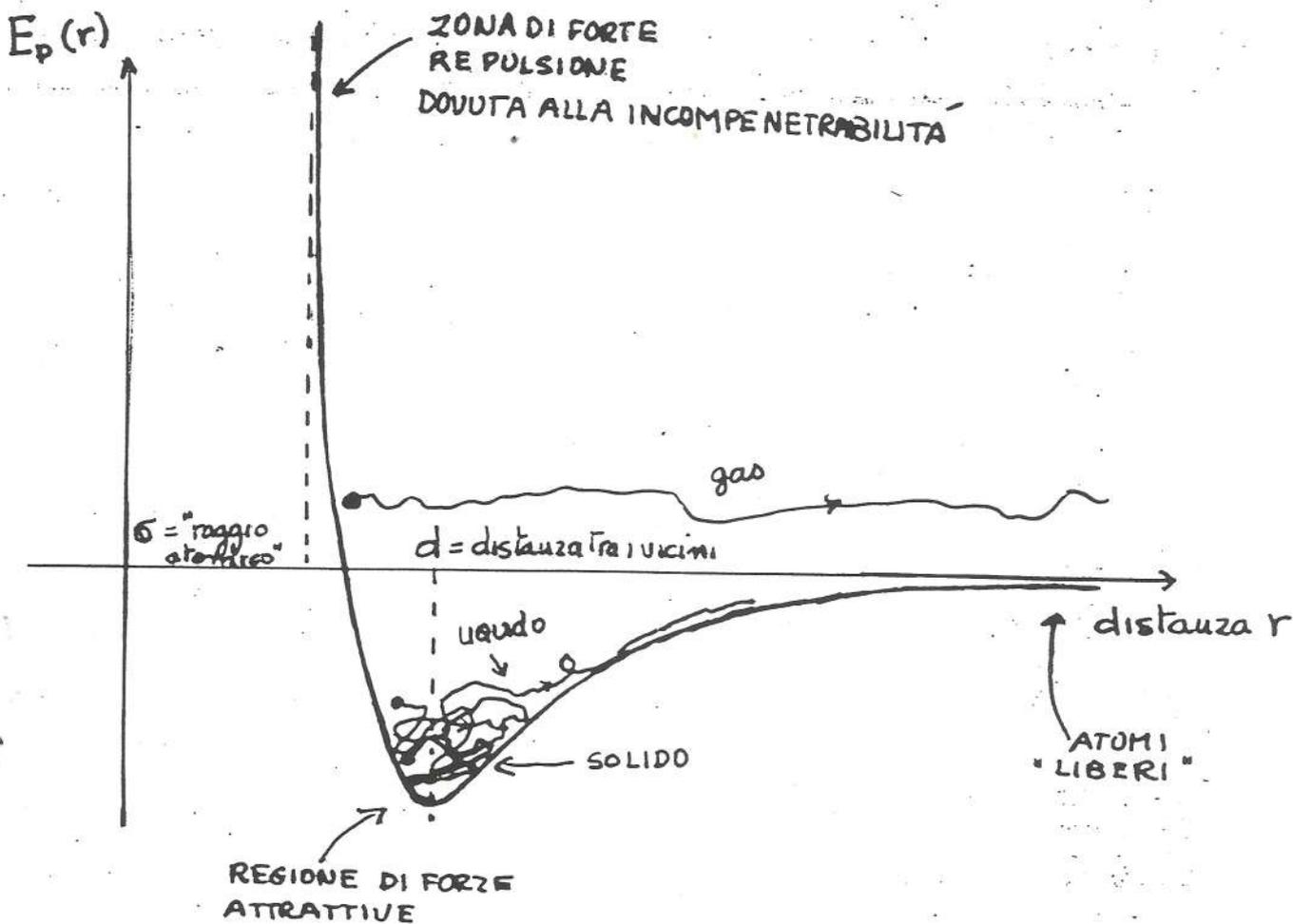
dinamiche si... ma dobbiamo anche chiederci "su quale scala di tempi"?

E' FONDAMENTALE RICORDARCI CHE...

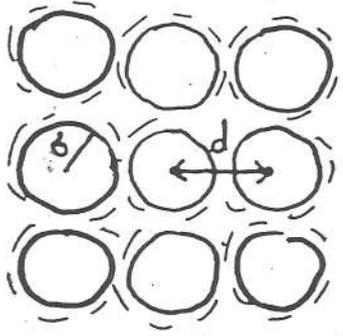
LA FLUIDODINAMICA STUDIA LE PROPRIETA' DINAMICHE SU SCALE DI TEMPI E LUNGHEZZA MACROSCOPICI.

FORZE TRA ATOMI

④

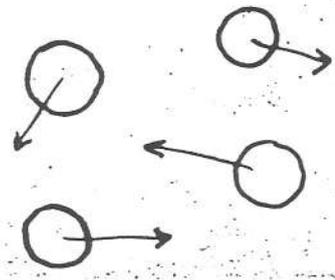


SOLIDO



- Atomi quasi "bloccati" alla distanza d , di poco maggiore del raggio
- Vibrazioni elastiche attorno al punto di equilibrio, di ampiezza δ_s con:
 TIPICA DISTANZA DI MOVIMENTO $\rightarrow \delta_s \approx \frac{1}{6} d$ (15%)
 (vicino alla temperatura di fusione)

GAS



- Atomi pressoché liberi di muoversi ovunque (purché non compenetrandosi)
- Tipico "spazio libero" per atomo:
 (dalla legge dei gas ideali: $[\text{volume atomo}] = \frac{kT}{P}$)
 $\delta_g \approx \left(\frac{kT}{P}\right)^{1/3} \approx 10^3 \delta_s$

QUAL'E' LO "SPOSTAMENTO MEDIO" δ_l POSSIBILE PER UN LIQUIDO?

Si può dimostrare che il rapporto tra il volume libero per il movimento di un liquido e quello per il solido è dato da:

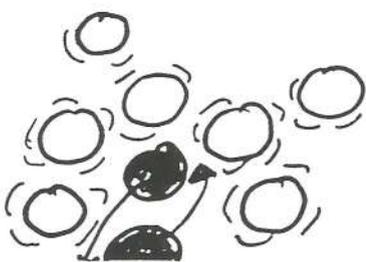
$$\left(\frac{V_l}{V_s}\right)_{T=T_m} = e^{\frac{E_m}{kT_m}}$$

rapporto tra i volumi alla temperatura di fusione T_m
← calore di fusione
← "energia termica" alla temp. di fusione

Ma : $\left(\frac{V_l}{V_s}\right) = \left(\frac{\delta_l}{\delta_s}\right)^3$

Sperimentalmente : $e^{\frac{E_m}{kT_m}} \approx 3 \Rightarrow \boxed{\delta_l \approx 1.5 \delta_s} !!$

- Cioè lo spostamento medio degli atomi nel liquido è solo il 50% in più che nel solido, e quindi dell'ordine del 25% della distanza tra atomi !!!
- Possiamo allora descrivere qualitativamente il moto di un atomo nel liquido dicendo che "per la maggior parte del tempo" oscilla con un'ampiezza $\approx \delta_s$ e "ogni tanto" salta di un "passo atomico" d .



Quale frazione di atomi "salta"?
 Dev'essere (detta P questa frazione):

$$Pd + (1-P)\delta_s = \delta_l$$

$$P = \frac{(\delta_l/\delta_s) - 1}{(d/\delta_s) - 1} \approx 0,1$$

COME SONO DISTRIBUITI GLI ATOMI? ⑥

Ci chiediamo come la densità locale di atomi differisca dalla densità media. In altre parole, se "mi siedo su un atomo" e mi guardo attorno, qual'è la probabilità di trovare un altro atomo a distanza r?

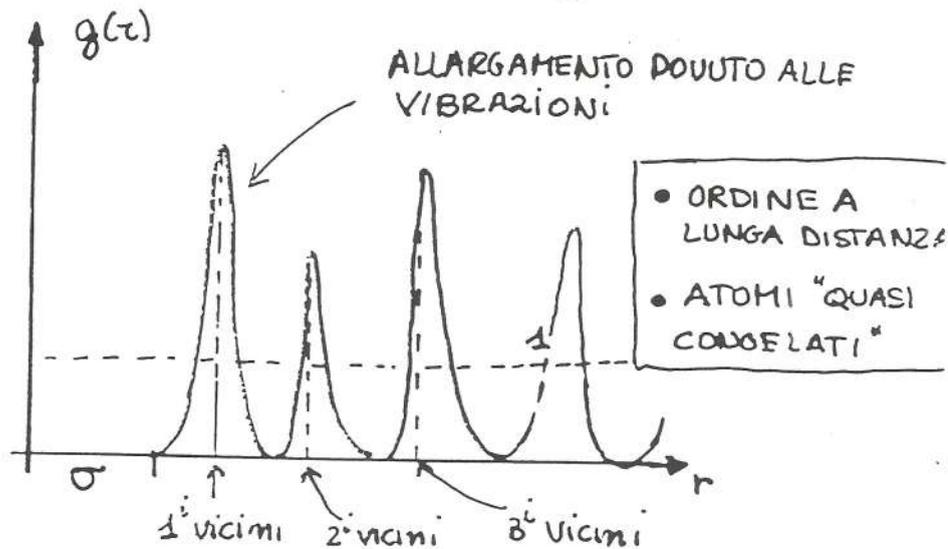
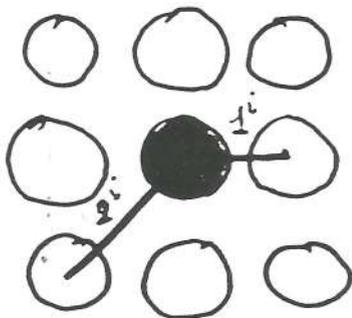
Cerchiamo cioè di raffigurarci la:

"funzione di distribuzione radiale" $g(r)$

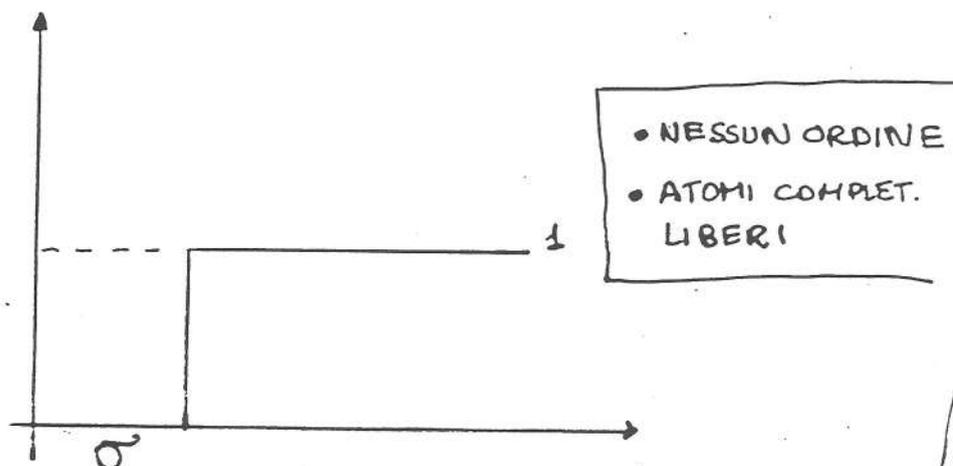
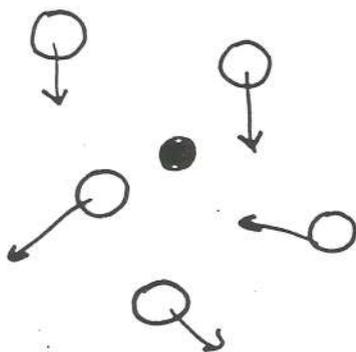
$$g(r) \equiv \frac{[\text{densità a distanza } r \text{ da un dato atomo}]}{[\text{densità media}]}$$

$$\equiv \frac{[\text{probabilità di trovare un atomo a dist. } r]}{[\text{probabilità media}]}$$

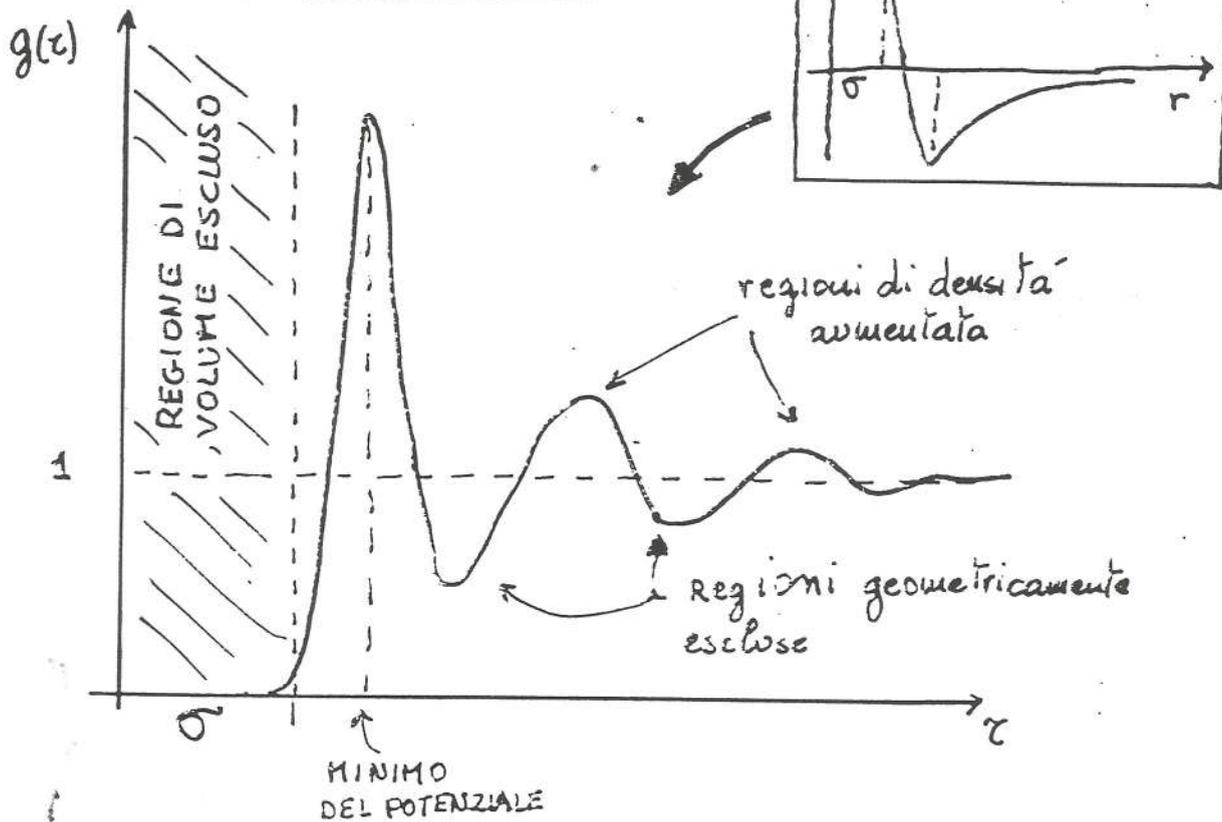
SOLIDO



GAS IDEALE



LIQUIDI



(7)

STATICA

- densità media paragonabile a quello dei solidi
- Ordine A BREVE DISTANZA simile a quello dei solidi
- Su scale di distanza maggiore disordine simile ai gas

DINAMICA

- Una molecola risiede nelle "regioni favorite" solo per tempi brevi rispetto alla diffusione molecolare



- COMPORTAMENTO SU SCALE DI TEMPI E LUNGHEZZE GRANDI SIMILE AI GAS (IDRODINAMICA)
- COMPORTAMENTO PER TEMPI BREVI E A BREVI DISTANZE PIÙ SIMILE AI SOLIDI

Ad Esempio...

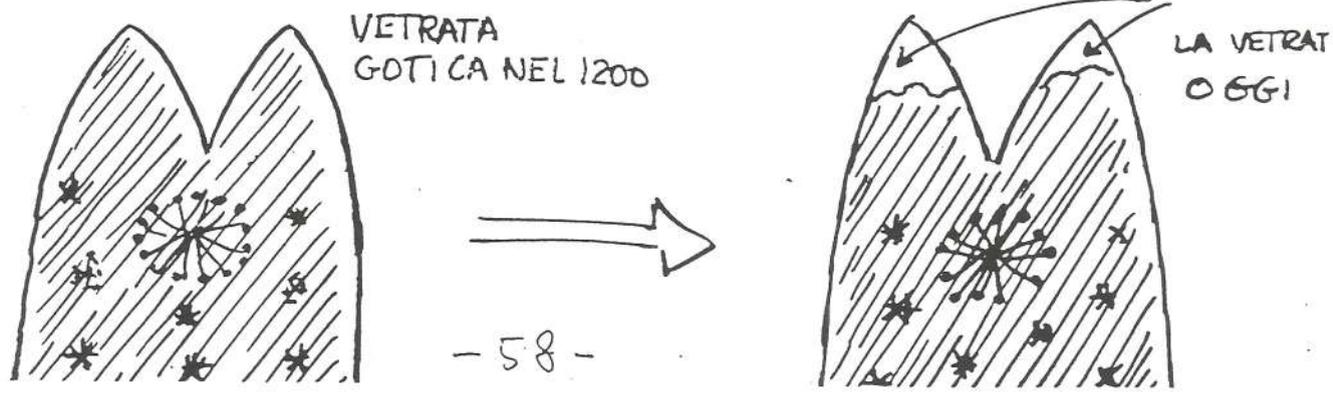
- Sollecitato da uno sforzo di taglio continuo il liquido scorre
- Sollecitato da un'onda ultrasonica la cui lunghezza d'onda (cioè la regione in cui varia) è dell'ordine della regione in cui $g(z) \neq 1$, il liquido si comporta come un solido elastico.

TEMPI BREVI, MA QUANTO?

UN CASO PARTICOLARE: I VETRI

- Un vetro nuovo ha l'ordine a grande distanza di un solido, e a tutti gli effetti la distribuzione statica ($g(z)$) degli atomi è simile a quella di un liquido
- Unico particolare: la dinamica, cioè i processi di diffusione nei vetri sono ordini di grandezza più lenti che nei liquidi normali

MA SE ASPETTO MOLTO...



(9)

UN ESEMPIO DEL LEGAME TRA LA DISTRIBUZIONE MICROSCOPICA $g(z)$ E LE GRANDEZZE TERMODINAMICHE: LA COMPRIMIBILITÀ

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

- K_T DA' UNA MISURA DI QUANTO È "SOFFICE" UN SISTEMA, OSSIA DI QUANTO VARIA IL VOLUME SE FACCIAMO VARIARE LA PRESSIONE
 ← (E QUINDI LA DENSITÀ!)
- D'ALTROONDE, IN UN SISTEMA ALL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO SI HANNO UGUALMENTE FLUTTUAZIONI SPONTANEE DELLA DENSITÀ.
- POSSIAMO ALLORA ASPETTARCI CHE LE FLUTTUAZIONI SPONTANEE DELLA DENSITÀ SIANO COLLEGATE ALLA "SOFFICITÀ" DEL SISTEMA! SI HA INFATTI:

$$\begin{aligned} K_T &= \frac{1}{\rho K_T} \frac{[\text{fluttuaz. media del numero di atomi}]}{[\text{numero medio di atomi}]} = \\ &= \frac{1}{\rho K_T} \frac{(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2)}{\langle N \rangle} \end{aligned}$$

- $g(z)$ ESPRIME COME ABBIAMO DETTO LA PROBABILITÀ DI TROVARE UN ATOMO IN r DATO UN ATOMO NELL'ORIGINE. L'AREA TOTALE SOTTO $g(z)$ DEVE ALLORA ESSERE COLLEGATA AL VALOR MEDIO DEL quadrato del numero di atomi (le coppie) diviso il numero medio di atomi. Si ottiene, ragionando in questo modo:

$$K_T = \frac{1}{\rho K_T} \left[1 + \rho \int dz (g(z) - 1) \right]$$

che collega la comprimibilità a $g(z)$

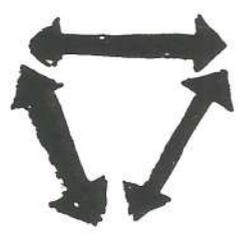
COME SI DETERMINA $g(r)$?

- $g(r)$ si può calcolare in modo approssimato, ipotizzando un certo potenziale con metodi analitici o numerici
- $g(r)$ si può simulare, studiando "modelli" del fluido su (grandi) computer. (vedi sotto)
- $g(r)$ si può MISURARE direttamente, studiando la diffusione di raggi X o soprattutto di neutroni dal campione.

LE TRE COSE SONO COMPLEMENTARI:

TEORIA
 OK. CI AIUTA A DARE UNA DESCRIZIONE UNIFICATA DEI LIQUIDI. MA:

- BISOGNA ESSER TRANQUILLI SULLE APPROSSIMAZIONI FATTE
- BISOGNA CONOSCERE IL POTENZIALE REALE



SIMULAZIONE
 Permette di studiare fluidi di cui conosciamo il potenziale, perché lo scegliamo noi! E quindi di fare un check della teoria

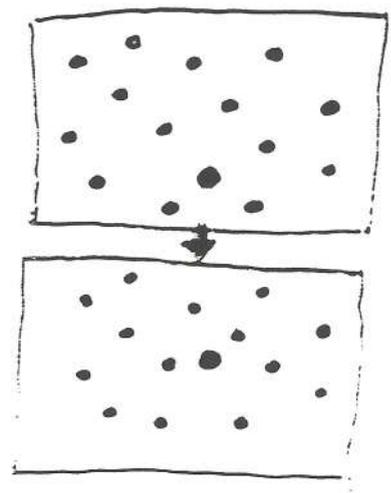
ESPERIMENTI "REALI"
 Permettono di determinare la $g(r)$ vera per un dato fluido, e quindi il vero potenziale di interazione tra gli atomi

DUE TIPI DI SIMULAZIONE

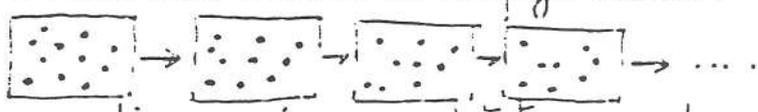
- METODI "MONTECARLO", basati sul fatto che una certa configurazione di atomi è più o meno probabile a seconda della sua energia
- DINAMICA MOLECOLARE, basata sulla risoluzione diretta delle eq. del moto per tutte le particelle

METODI MONTECARLO :

- Si sceglie una configurazione a caso
- Si sposta un atomo a caso
- Se l'energia totale della nuova configurazione è minore di r volte KT , dove r è un numero a caso tra $(0,1)$ si sceglie la nuova, altrimenti si riprende la vecchia



- Si ottiene così una "catena" di configurazioni:



in ciascuna di esse può essere valutata una certa grandezza, come $g(z)$.
 Si fa la media sulle configurazioni della catena, che si può dimostrare approssima quella vera per un numero di passi grande.

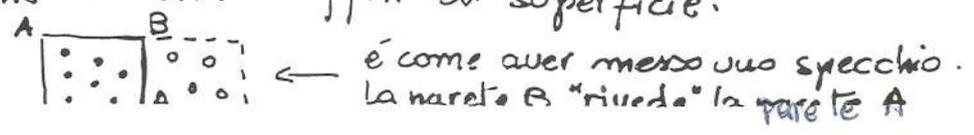
Va bene (ed è veloce) per le proprietà statiche. Le proprietà dinamiche possono essere calcolate solo se ricollegabili a propr. statiche come $g(z)$

DINAMICA MOLECOLARE (o della "forza bruta")

- SI ASSUME UNA CERTA CONFIGURAZIONE INIZIALE PER LE MOLECOLE
- Si fa "evolvere" il sistema risolvendo le equazioni del moto per ciascuna singola particella.
- DA DIRETTAMENTE LE PROPRIETÀ DINAMICHE, MA RICHIEDE GRANDI CAPACITÀ DI CALCOLO!

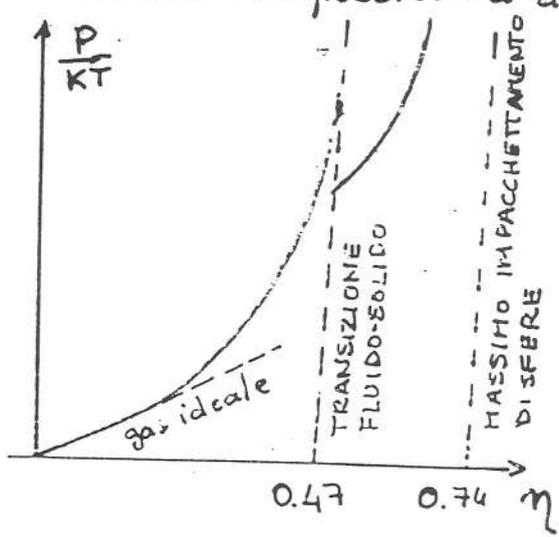
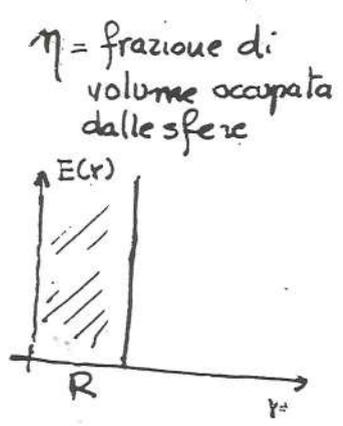
Quanti atomi servono?

Pochi. Generalmente un centinaio. Perché si applichino "condizioni periodiche" che evitino effetti di superficie.



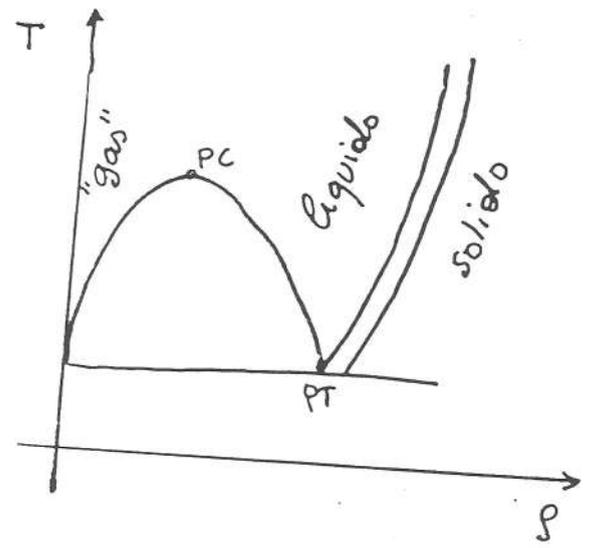
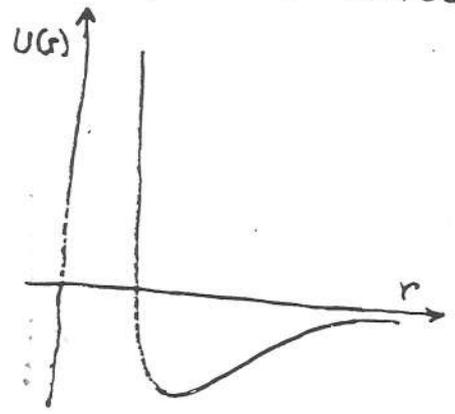
DUE ESEMPI DI DIAGRAMMI DI FASE SIMULATI

- SFERE RIGIDE : "Palle" di raggio R , senza alcuna interazione se non l'impossibilita' di compenetrarsi



- SFERE RIGIDE HANNO SOLO UNA FASE FLUIDA ED UNA SOLIDA

- POTENZIALE REPULSIVO + ATTRATTIVO

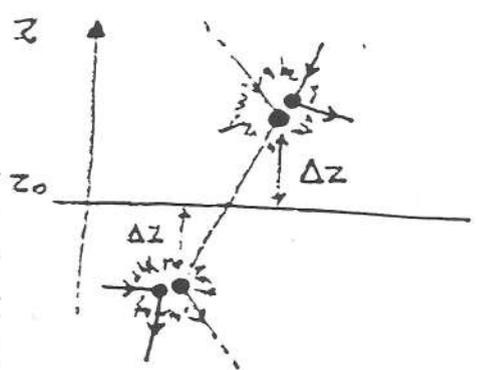


- Il passaggio da solido a fluido e' determinato essenzialmente dalla presenza di FORZE REPULSIVE
- L'esistenza di DUE fasi fluide (liquido e gas) e' dovuta alla presenza di FORZE ATTRATTIVE

FENOMENI DI TRASPORTO NEL GAS IDEALE

- GLI ATOMI NEL GAS IDEALE NON INTERAGISCONO SE NON ATTRAVERSO GLI URTI CASUALI CHE IN MEDIA, PER UN DATO ATOMO, AVVENGONO DOPO CHE HA PERCORSO UNA DISTANZA $\lambda =$ LIBERO CAMMINO MEDIO DALL'ULTIMA COLLISIONE
- UNA CERTA QUANTITA' FISICA Q (AD ESEMPIO LA QUANTITA' DI MOTO, L'ENERGIA CINETICA, O MAGARI UN "MARCHIO" RADIOATTIVO DI UNA PARTE DELLE MOLECOLE) PUO' ESSERE TRASPORTATA DA UNA PARTE ALL'ALTRA DEL FLUIDO SOLO A CAUSA DEL MOTO DEGLI ATOMI A CUI E' "APPICCICATA".

- SUPPONGO ORA CHE Q VARII LUNGO UNA DIREZIONE Z . VOGLIO VALUTARE "quanto" Q VIENE TRASPORTATO PER UNITA' DI TEMPO E DI AREA ATTRAVERSO UN PIANO A Z costante = Z_0 (FLUSSO DI Q)



- OSSERVAZIONE FONDAMENTALE!
La massima distanza Δz da cui un atomo puo' "trasportare" la "memoria" di quanto valeva Q nel punto $Z_0 \pm \Delta z$ NON PUO' ESSERE CHE UNA FRAZIONE $\frac{1}{2}\lambda$ del libero cammino medio, perche' ad ogni collisione gli atomi "dimenticano" completamente il valore precedente di Q !!!

- [flusso di Q dal basso] = $\left[\frac{\text{molecole}}{\text{unita' volume}} \right] \cdot \left[\frac{\text{velocita'}}{\text{media}} \right] \cdot \left[\frac{\text{valore di } Q}{Z_0 \pm \Delta z} \right]$

$$J_- = n \bar{v} Q (z_0 - \Delta z)$$

- dall'alto : $J_+ = n \bar{v} Q (z_0 + \Delta z)$

- FLUSSO EFFETTIVO VERSO L'ALTO :

$$J_- - J_+ = n \bar{v} [Q(z_0 - \Delta z) - Q(z_0 + \Delta z)] = 2n \bar{v} \frac{dQ}{dz} \Delta z$$

$$\tau = 2 \frac{1}{2} n \bar{v} \lambda \frac{dQ}{dz}$$

• Quanto vale la frazione f del libero cammino medio?

Il moto è completamente casuale. Posso allora supporre che sia equiprobabile "fare un passo" a destra, sinistra, in alto, in basso, davanti, dietro. Quindi, ragionevolmente (ma anche rigorosamente!)

$$f = \frac{1}{6}$$

DIFFUSIONE

DISTRIBUILO NEL FLUIDO, IN MODO NON UNIFORME,

QUALCHE PARTICELLA "MARCATA" (AD ES. RADIOATTIVA O FLUORESCENTE)

E VADO A VEDERE COME LA CONCENTRAZIONE SI "UNIFORMIZZA"

EQUAZ. MACROSCOPICA :

$$J_D = -D \frac{dc}{dz}$$

"gradiente di concentrazione"
coeff. DIFFUSIONE

flusso diffusivo

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

LEGGE FICK (ci si arriva con l'eq. di continuità)

• IDENTIFICHIAMO DIFFUSIONE → TRASPORTO DI MASSA

Q → CONCENTR. PARTICELLE MARCATE :

$$c = \frac{n_M}{m}$$

$$J_D = \frac{\bar{v} \lambda}{3} \frac{dc}{dz} \Rightarrow D = \frac{\bar{v} \lambda}{3}$$

• Per il gas ideale il libero cammino vale

$$\lambda = \frac{1}{\text{cost.} \cdot r^2 \cdot n}$$

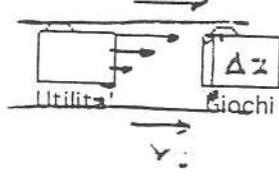
↑
raggio atomi

e la velocità media termica : $\bar{v} = \sqrt{\frac{3KT}{m}}$ ← massa atomi

Quindi :

- D decresce come l'inverso di n , cioè della densità
- D cresce come \sqrt{T}

VISCOSITA'
Cartella Sistema



Eq. Macroscopica: $\frac{\text{Forza}}{\text{Area}} = \eta \frac{dv}{dz}$

Ma per la legge di Newton

Applicazioni: $\tau = \text{Forza} = \text{Lecca} \cdot \text{[assei]} = \text{[variaz. quantità moto] / tempo}$

Allora: $\frac{F}{A} \rightarrow$ FLUSSO DI QUANT. MOTO

IDENTIFICO: VISCOSITA' \rightarrow TRASPORTO QUANT. MOTO

$Q \rightarrow$ QUANTITA' DI MOTO P

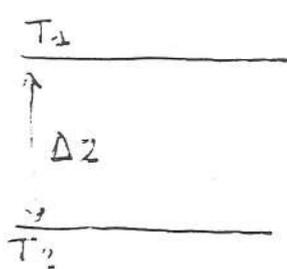
$$J_p = \frac{n \bar{v} \lambda}{3} \frac{d(mv)}{dz} = \frac{\rho \bar{v} \lambda}{3} \frac{dv}{dz} \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{\rho \bar{v} \lambda}{3}}$$

- Dal fatto che $\lambda \approx \rho^{-1} \Rightarrow$ LA VISCOSITA' DEL GAS IDEALE NON DIPENDE DALLA DENSITA' (SORPRENDE, MA E' VERE)
- La viscosita' del gas ideale CRESCE con la Temperatura
- Nel nostro schema la viscosita' "equilibria" le differenze di "inerzia" in diversi punti del fluido. Ma se la velocita' che impongo diviene non trascurabile rispetto al moto termico la viscosita' "non ce la fa piu'

MOTO LAMINARE \rightarrow MOTO TURBOLENTO

CONDUCEBILITA' TERMICA

Eq. Macroscopica $\frac{dQ}{dt} = C_T \frac{dT}{dz}$ Legge di Fourier



• IDENTIFICO:

CONDUCE. TERMICA \rightarrow TRASPORTO DI ENERGIA CINT.

$Q \rightarrow$ ENERGIA CINETICA ATOMI (nel punto 2)

• $Q(z) = \frac{1}{2} \cdot m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$

$$\boxed{C_T = \frac{\rho \bar{v} \lambda}{3} c_v = \eta c_v}$$

calore specifico (a vol. costante)

TRASPORTO NEI LIQUIDI

- La teoria cinetica dei gas prevede una viscosità che non dipende dalla densità. Ma se cerco di applicarla alla densità del liquido ottengo viscosità ~ 50 volte minori di quelle reali! Inoltre la viscosità per i liquidi diminuisce con T !!

- Sappiamo che : FORZE TRA ATOMI
 ↓↓
 ATOMI "CONFINATI" PER LA
 MAGGIOR PARTE DEL TEMPO
 ATTORNO allo distanza d

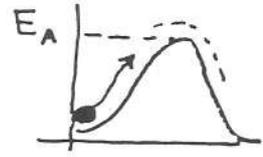
La domanda è allora: Qual'è l'effetto del "confinamento" sulle proprietà di trasporto?

- **DIFFUSIONE** Possiamo provare a modificare la nostra espressione per $D = \frac{\bar{v} \lambda}{3}$ supponendo che

- Di tutti gli atomi, solo la frazione P contribuisce al moto diffusivo
- La distanza del "singolo passo" non è più λ , ma il "passo reticolare" d

$D \approx \frac{\bar{v} d}{3} P$ ← ok con i dati sperimentali, in media.

- Ci aspettiamo che P dipenda dalla temperatura (sappiamo che vale ~ 0.1 alla temp. fusione). Come?

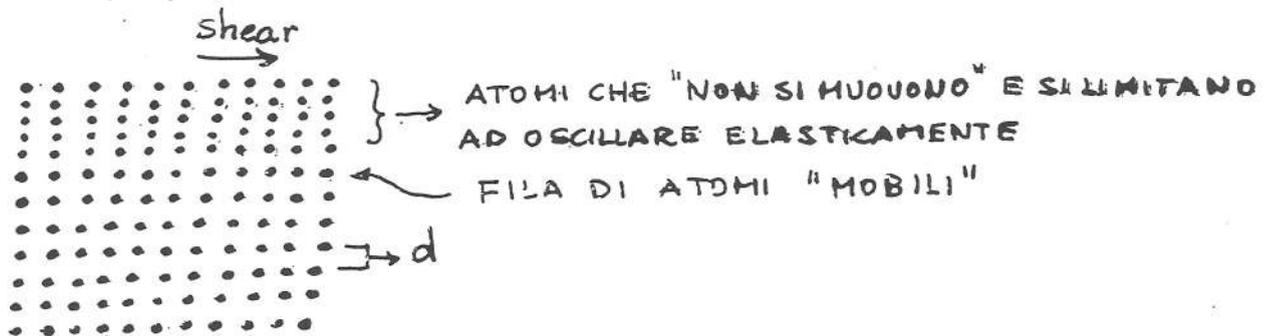


Devo superare una certa "barriera" di energia E_a per "saltare" $\Rightarrow P \propto e^{-\frac{E_a}{kT}}$

- D dipende molto più fortemente dalla temperatura!

VISCOSITA'

Semplifichiamo al massimo il nostro modello:



- Per avere il "numero giusto" di atomi mobili, devo mettere una fila mobile ogni $\frac{1}{P}$ file di atomi. La spaziatura tra atomi mobili è allora: $\frac{d}{P} \approx 10d$ alla temp. fusione.
- Le file di atomi tra due file mobili sono rigide, e quindi tutti gli atomi che le compongono si muovono con la stessa velocità.
- Anziché avere salti graduali $\frac{dv}{dz} \cdot d$ ad ogni fila, avremo allora un solo salto $\frac{dv}{dz} \frac{d}{P}$ al passaggio tra due gruppi di file rigide
- Se faccio un conto analogo a quello fatto per i gas, ottengo:

$$\eta = \frac{\rho \bar{v} d}{3P} \leftarrow \text{attenzione! Qui } P, \text{ a differenza che nel caso di } D, \text{ sta sotto!!}$$

- I VALORI CHE SI CALCOLANO IN QUESTO MODO SONO, PER LIQUIDI SEMPLICI, IN DISCRETO ACCORDO CON LA REALTÀ.
- La dipendenza da T ha due fattori:
 - \bar{v} , che come per i gas aumenta con T
 - $\frac{1}{P}$ che invece DECRESCe FORTEMENTE CON T .
- Significato: QUANTI PIU' "SALTI" FACCIO, TANTO PIU' DIFFONDO. MA QUANTI PIU' "SALTI" FACCIO, TANTO MENO E' RIGIDO IL FLUIDO, E QUINDI TRASCETTE "DA SII A GIU'" MENO MOMENTO!!

Energia ed Entropia: i due concetti fondamentali della Termodinamica.

Giancarlo Reali e Ledo Stefanini

Premessa

Questi appunti contengono una esposizione dei concetti elementari della termodinamica. Le circa quattro ore di lezione tenute sull'argomento in un corso di perfezionamento per insegnanti di scuola media superiore e che si basavano su queste note non hanno coperto, per ragioni di tempo, tutto il materiale preparato. Abbiamo pensato però che, per qualche approfondimento o spunto, potesse essere utile riportarne la versione integrale. Le note non presentano nulla di originale e sono state preparate utilizzando liberamente il materiale che compare principalmente nelle seguenti referenze:

P. Bridgman, The Nature of Thermodynamics, ed. Harvard University (1943)

R. Feynman, La Natura della Legge Fisica, ed. Boringhieri (1965)

L. Landau, A. Akhiezer, E. Lifshitz, General Physics, ed. Pergamon (1967)

H. Van Ness, Understanding Thermodynamics, ed. Dover (1969)

Introduzione.

Se versiamo del tè bollente in una tazza, vi aggiungiamo del latte freddo e dello zucchero e mescoliamo, dopo un po' di tempo il liquido nella tazza raggiungerà uno stato quiescente di massima uniformità in cui la concentrazione del dolcificante è uniforme, il latte si è mescolato completamente con il tè ed i moti indotti dalla agitazione del cucchiaino sono cessati. Inoltre la temperatura risulta intermedia tra quelle del tè e del latte. prima del miscelamento Questo stato si chiama equilibrio termodinamico (= equilibrio termico, meccanico e chimico) del liquido nella tazza.

Su una scala temporale piu' lunga, la miscela nella tazza si raffredda ulteriormente e raggiunge un altro stato di equilibrio termico, cioe` la temperatura della tazza e del liquido diventano uguali a quella dell'ambiente circostante. Altre scale temporali caratterizzano equilibri termici ancora diversi.

Nella termodinamica classica il tempo in cui l'equilibrio viene raggiunto non gioca alcun ruolo in quanto essa osserva e tratta soltanto stati di equilibrio e trasformazioni tra stati di equilibrio, cioe` stati persistenti indefinitamente. I soli concetti considerati dalla termodinamica sono quelli generici di veloce o lento in connessione con la possibilita` di avere trasformazioni irreversibili o quasi reversibili.

Possiamo immaginare le seguenti descrizioni della nostra tazza di te`:

1. La descrizione dinamica consiste nello scrivere per ogni particella del liquido le equazioni del moto e di risolverle, seguendo cosi` l'evoluzione del sistema attraverso la conoscenza del moto di ogni sua particella. Oltre che impossibile per il gran numero di particelle coinvolte ($\approx N_A \approx 10^{23}$) questo approccio e` di ben poca utilita` per descrivere il comportamento medio del sistema, cioe` cio` che osserviamo.

2. Una seconda descrizione e` quella della meccanica statistica. Ciascuna particella di un sistema molto numeroso puo` essere in uno dei suoi possibili stati dinamici con eguale probabilita` (principio del bilancio dettagliato). Al livello descrittivo piu` fine ("microscopico"), una possibile sequenza degli stati di tutte le particelle del sistema costituisce un microstato. Una possibile configurazione "macroscopica" del sistema, ad esempio un numero fissato di particelle con una data energia totale, costituiscono invece un macrostato e questo puo` essere realizzato da uno o piu` microstati: la probabilita` di un macrostato e` tanto piu` grande quanto maggiore e` numero di microstati che lo realizzano. Per fare un esempio, immaginiamo un sistema costituito da un certo numero di dadi (che rappresentano le particelle) per ognuno dei quali in un lancio si realizza uno dei sei possibili stati. Il microstato e` una delle sequenze di stati

dell'insieme dei dadi. Un macrostato è uno delle possibili somme risultanti dal lancio simultaneo dell'insieme dei dadi. È chiaro che, pur avendo uno stato di ogni dado la stessa probabilità di uscita, non tutti i macrostati realizzabili hanno la stessa probabilità di ricorrenza. Se abbiamo due dadi non truccati, la probabilità di fare 2 o 12 in un lancio simultaneo è sei volte più piccola di quella di ottenere 7. D'altra parte, se il numero totale di dadi è abbastanza grande, il numero di microstati che realizzano la configurazione "macroscopica" più probabile (o una molto vicina ad essa) è tantopiù grande di qualsiasi altra che la sua uscita è quasi certa. Il macrostato più probabile è lo stato di equilibrio termodinamico! La termodinamica statistica usa il macrostato più probabile ad una certa temperatura come funzione di distribuzione per determinare i valori medi delle grandezze fisiche più importanti, come l'energia, l'entropia, la pressione, ecc., accessibili alla misurazione.

3. L'approccio più tradizionale per la descrizione di un sistema macroscopico è quello della termodinamica classica, che si occupa delle trasformazioni dell'energia del sistema in esame.

In essa si individuano le proprietà macroscopiche dei sistemi che sono descritte mediante equazioni di stato, più o meno empiriche, come ad esempio $PV=nRT$ per i gas perfetti. Inoltre la termodinamica aggiunge due relazioni fondamentali: una regola i bilanci energetici di scambio tra sistemi ed ambiente (una sorta di registratore di cassa per le acquisizioni e le spese di energia), l'altra riconosce l'esistenza di processi manifestamente irreversibili che portano il sistema verso uno stato di equilibrio ad una certa temperatura. Quest'ultima regola è equivalente all'affermazione statistica di insieme più probabile di un processo casuale. La nostra trattazione seguirà le linee della termodinamica classica.

Volume, Temperatura e Pressione.

Volume, temperatura e pressione sono le variabili macroscopiche, definite solo in condizioni di equilibrio termodinamico, che piu` spesso vengono utilizzate per descrivere i sistemi in esame. Dipende per altro dalla natura del sistema l'esatto numero delle variabili necessarie per una sua completa descrizione termodinamica. Inoltre le variabili macroscopiche non sono tutte indipendenti e sono connesse mediante equazioni di stato del tipo $f(P, V, T)=0$.

In tutti i corpi presenti in natura c'è un continuo movimento delle loro particelle costituenti la cui caratteristica principale è la casualità. Questo moto, chiamato agitazione termica, è la causa principale dei fenomeni termici. Esso non è solo caratteristico della scala atomica o molecolare, cioè microscopica, ma è anche una proprietà di particelle piu` grandi come è rilevabile nel moto browniano.

Se due corpi sono posti a contatto, gli atomi in essi collideranno e trasferiranno energia dall'uno all'altro. Quindi quando due corpi sono a contatto, l'energia passa dall'uno all'altro; il corpo che perde energia è detto essere piu` caldo e quello che la guadagna piu` freddo. Questo trasferimento continua fino a quando non si stabilisce uno stato definito di equilibrio termico. Per descrivere quanto un corpo è caldo si usa il concetto di temperatura, ed una scala di temperatura puo` essere definita utilizzando ogni proprietà di un corpo che dipende da quanto esso è caldo. Tale definizione non è però soddisfacente in quanto essa non puo` dipendere dalla natura di un materiale. In fisica si usa la scala termodinamica assoluta delle temperature.

Per le sostanze in fase gassosa, sotto alcune restrizioni, è possibile utilizzare il modello cinetico di gas perfetto per derivare la definizione della temperatura assoluta. Il gas in equilibrio termico è pensato costituito da particelle (di cui si trascura la struttura interna, atomi monoatomici) in moto casuale, che scambiano energia mediante urti elastici. Consideriamo l'urto di due generiche particelle di massa m_1 e m_2 , velocità iniziale v_1 e v_2 , velocità relativa $u=v_1-v_2$, e velocità del centro di massa $v_c=(m_1v_1+m_2v_2)/(m_1+m_2)$. Nel riferimento del centro di massa, l'orientazione della

velocità relativa e della velocità del centro di massa è casuale, per cui il prodotto, mediato su molti urti, $\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{v}_c \rangle = 0$. (Ricordiamo che la media di una quantità A su un numero N di misure è $\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i$). Inserendo le definizioni di \mathbf{v}_c e di \mathbf{u} otteniamo:

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + (m_1 - m_2) \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 - \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle = 0$$

e poiché l'orientazione relativa di \mathbf{v}_1 e \mathbf{v}_2 è pure casuale, immediatamente risulta che in equilibrio termico

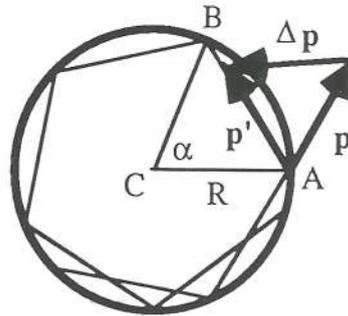
$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle$$

cioè l'energia cinetica media traslazionale per molecola è costante.

Poiché è una quantità fisica che descrive lo stato di un corpo ed è necessariamente la stessa per ogni due corpi in equilibrio termico, essa può essere presa come una definizione della temperatura:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle \equiv \frac{3}{2} k_B T, \quad k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}.$$

Lo stesso modello cinetico ci permette di stabilire l'equazione di stato $f(P, V, T)=0$. In questo caso l'enfasi è posta sulla scarsa interazione reciproca tra le particelle del gas perfetto. Se immaginiamo questo gas racchiuso in un recipiente sferico, e seguiamo una delle particelle nel suo moto confinato, essa percorre una traiettoria poligonale piana dove ogni cambiamento di direzione è in coincidenza con un urto elastico contro la parete interna del recipiente.



Per questa ragione \mathbf{p} e \mathbf{p}' hanno eguale lunghezza e $\Delta \mathbf{p}$ è diretto radialmente; il triangolo dei momenti risulta quindi simile al triangolo ABC e si può scrivere la relazione:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2R \sin(\alpha/2)}{R}$$

e $\Delta p = 2mv \sin(\alpha/2)$. Il tempo medio tra due urti successivi è $\tau = (2R/v) \sin(\alpha/2)$. La forza di reazione esercitata per particella dalla sfera è quindi $F = \Delta p / \tau = mv^2 / R$, che non dipende dall'angolo α , cioè da una particolare traiettoria della particella. La forza totale è data dalla somma delle forze su tutte le particelle:

$$F_{TOT} = \frac{1}{R} \sum_i^N m_i v_i^2.$$

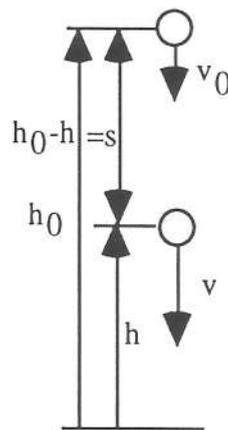
La pressione è definita come forza/area della sfera, e quindi la formula precedente può essere riscritta nel modo seguente:

$$P \times 4\pi R^2 = \frac{3}{R} \frac{2N}{3} \left(\frac{1}{N} \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right) \Rightarrow PV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle.$$

Infine ricordandoci che l'energia cinetica traslazionale media per particella definisce la temperatura nel nostro modello cinetico otteniamo $PV = N k_B T$.

Energia.

Consideriamo in modo del tutto elementare l'esempio di un grave che cade nel campo gravitazionale terrestre costante:



Trascurando l'attrito, il teorema dell'energia cinetica, $Fs = mas = mv^2/2 - mv_0^2/2$, permette di definire l'energia cinetica di moto di una particella $E_C = mv^2/2$, mentre la dinamica ci dice cos'è il lavoro: $Fs = mgs$. Quindi: $mgh + mv^2/2 = mgh_0 + mv_0^2/2$ dove il termine $E_p = mgh$ è l'energia potenziale. Il risultato importante che si evidenzia è che il membro di destra è uguale a quello di sinistra. Se ci accordiamo di chiamare energia

totale meccanica E la somma $E_C + E_P$, allora E e' una costante nel tempo, cioe' si conserva. Calcoliamo E quando la particella e' in h e poi ricalcoliamola poco dopo quando e' in h_0 : troviamo che essa non e' cambiata.

Questa legge ci sembra molto naturale e semplice. Essa si adatta al nostro modello matematico della caduta del grave e noi sappiamo che l'energia meccanica e' fatta da due contributi, che riusciamo a calcolare mediante le nostre formule. Alla fine ce n'e' un po' meno di un tipo e un po' piu' dell'altro ma il bilancio e' comunque in pareggio.

In realta' la legge della conservazione dell'energia e' difficile ed astratta. Questo e' il modo in cui la natura lavora, ma questa e' solo una descrizione e non una spiegazione di come lavora. Sappiamo che lavora cosi', non perche' lavora cosi'.

Di tante cose che diciamo di conoscere noi abbiamo solo per familiarita' una percezione chiara e distinta. Dopottutto noi non conosciamo i meccanismi "ultimi", possediamo solo un modello che puo' risiedere nel nostro subconscio ed essere gestito attraverso i nostri sensi oppure essere formalizzato matematicamente. La prima cosa e' generalmente meglio della seconda. Il giocatore di biliardo di solito non conosce le leggi formali della dinamica delle palle e degli urti, eppure conosce (cioe' capisce) meglio del teorico come le cose funzionano. Infatti il modello matematico e' generalmente una descrizione approssimata, semplificata, della realta' e non tien conto di tanti dettagli, come la consistenza del tappeto, le differenti risposte di ciascuna sponda e i moti rotatori piu' sofisticati, che il giocatore esperto ha invece imparato a dominare.

Cerchiamo di rendere piu' intuitiva anche la legge della conservazione dell'energia mediante una parabola, originariamente raccontata da Feynman.

Un bambino e' nella sua stanza e sta giocando con 30 cubetti di legno che gli ha dato la mamma. La sua stanza e' spaziosa e ha due finestre (chiamiamole Q e L). Il bambino e' piuttosto vivace, e la mamma deve spesso controllare che non combini pasticci con i cubetti. Dopo circa un'ora la mamma entra nella stanza e verifica che il numero di cubetti non e' cambiato. Dopo un altro po' di tempo la mamma ritorna e nota che i cubi

non sono piu` 30 ma solo 27. Essa comincia allora a cercare nella stanza i cubi mancanti, ed infatti nota che il bimbo nasconde una scatola dietro la schiena. Allora essa la prende per vedere cosa c'e` dentro, ma il bambino le strilla di non aprirla. La mamma (come tutte le buone mamme moderne) non vuole traumatizzare il bambino e sceglie di non aprire la scatola. Essa sa che la scatola e` una scatola standard da cioccolatini che pesa 200 g. Inoltre sa anche che un cubo pesa 50 g. Allora essa pesa la scatola e poi calcola la seguente espressione:

$$(No. cubi visti) + \frac{(Peso scatola) - 200g}{50g} = 30$$

La mamma e` soddisfatta che i conti tornino, ed esce tranquilla. Dopo poco pero` le cose ritornano a non quadrare in quanto ora mancano altri cubi. La mamma nota che il livello dell'acqua del vaso di vetro che e` nella stanza e` aumentato. L'acqua e` sporca di tempera nera e opaca alla vista. E` pero` possibile misurare il livello in quanto al livello originale la tempera ha lasciato un deposito piu` marcato sul vetro: la mamma misura e ottiene 12 cm. Con un vaso uguale la mamma nota inoltre che ciascun cubo provoca un aumento di livello di 0.5 cm. Con queste informazioni la mamma ricalcola l'espressione precedente modificata per tener conto del nuovo termine:

$$(No. cubi visti) + \frac{(Peso scatola) - 200g}{50g} + \frac{(Livello vaso) - 12cm}{0.5cm} = 30$$

Ancora torna tutto!

Per un po' le cose vanno bene finche` non succede che altri cubi vengono a mancare, e questa volta non c'e` verso di trovarli nella stanza. La mamma si accorge allora che le finestre Q e L sono aperte, si affaccia ad una di esse e nota che alcuni cubi sono finiti in giardino. Essa li recupera a fatica tutti (alcuni erano nascosti tra l'erba, altri avrebbero anche potuto finire nello stagno vicino) e poi chiede al marito, che e` un ingegnere elettronico, di sistemare dei sensori che registrino quando un cubo passa attraverso una delle due finestre in modo incrementale. La volta successiva l'espressione che la mamma calcola e` quindi la seguente:

$$(No. cubi visti) + \frac{(Peso scatola) - 200g}{50g} + \frac{(Livello vaso) - 12cm}{0.5cm} + (No. cubi attraverso Q) + (No. cubi attraverso L) = 30$$

A questo punto la mamma capisce che e' piu` facile registrare le variazioni nei vari termini tra due controlli successivi:

$$\Delta(No. cubi visti) + \frac{\Delta(Peso scatola)}{50g} + \frac{\Delta(Livello vaso)}{0.5cm} = -Q - L.$$

Ci sono alcune cose da notare in questa espressione. Ci sono i termini al primo membro che indicano come tra due osservazioni successive il numero di cubi nella stanza varia per le varie cause interne. Inoltre, se attraverso Q e L escono cubi, l'espressione a secondo membro $-Q - L$ e' diversa da 0 e rappresenta il numero di cubi persi attraverso le finestre. Notiamo che questi termini non sono variazioni di qualcosa nella stanza, ma rappresentano lo scambio di cubi attraverso il confine della stanza, e questo puo` avvenire in modi diversi (attraverso finestre diverse, Q o L). Scrivendo la espressione dei cubi in questa forma noi facciamo finta che l'ambiente esterno, con il quale la stanza e' in realta` a contatto mediante le finestre e nel quale i cubi possono essere sottoposti a processi molto complicati e difficili da descrivere, non ci sia. Le sue variazioni vengono tutte tenute in conto mediante i termini di confine Q e L .

Ogni legge di conservazione relativa ad un sistema aperto (come la stanza del bambino) deve trattare il sistema e l'ambiente: deve essere una conservazione "in grande", con un bilancio globale di cio` che avviene dappertutto. La particolare forma che noi abbiamo usato implica pero` qualcosa di piu`, in quanto l'insistenza nel descrivere i cambiamenti esterni con termini di superficie implica la conservazione locale di una quantita`. Non puo` succedere che qualcosa sparisca dalla stanza e ricompaia nell'ambiente esterno senza passare dalle finestre.

Facciamo finire qui la nostra parabola, cercando le analogie e le differenze tra i cubi e l'energia.

Per prima cosa, l'energia non esiste in cubetti, ed inoltre il primo termine non è mai stato visto da nessuno. Cioè che si conserva è un numero che non rappresenta qualcosa in particolare, come ad esempio quantità discrete come i cubetti.

Esistono tanti termini nella formula dell'energia, simili ai successivi nella formula della variazione dei cubetti, che indicano operativamente come calcolarne la variazione. Inoltre esistono i termini di superficie che tengono conto dei vari modi in cui si può scambiare l'energia in modo locale con l'ambiente.

La nostra legge di conservazione dell'energia per un sistema aperto - prima legge della termodinamica - si può allora formulare matematicamente così: $\Delta U = -Q - L$, dove il primo membro rappresenta la variazione di energia interna mentre al secondo membro compaiono i trasferimenti di calore Q e lavoro L dal sistema all'ambiente. I segni sono il frutto di una convenzione e nel nostro caso indicano come l'energia interna U diminuisce nei due possibili modi Q e L . Poiché la legge è nata in ambito ingegneristico dove il lavoro era fornito dal sistema ma il calore era aggiunto al sistema, una convenzione più comune (che noi adotteremo) è: $\Delta U = Q - L$. Se invece volessimo uniformarci alla meccanica classica, in cui sono le forze esterne compiono lavoro sul sistema, potremmo scrivere $\Delta U = Q + L$. Ovviamente una convenzione di segno non cambia il significato della legge, ed il risultato finale, un numero, deve risultare lo stesso in tutti i casi.

3 versioni
del
1° principio
a
secondo
delle
convenzioni
sui
segni

Come si usa $\Delta U = Q - L$.

Possiamo usare la nostra legge in due modi.

Possiamo usarla ingegneristicamente, per calcolare Q o L , o anche entrambe se troviamo un'altra equazione che le collega.

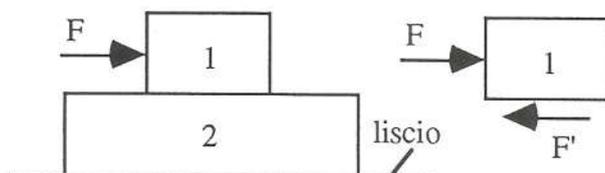
Possiamo anche usarla empiricamente per scoprire la funzione $U(T, P, \dots)$. Per questo ci occorre trovare le variabili T, P, \dots che fissano lo stato termodinamico del sistema, e questo è uno dei problemi più difficili della termodinamica che risolviamo solo sperimentalmente.

Una volta determinate le variabili di stato, sperimentalmente si misurano, in un processo di qualsiasi tipo, T, P, \dots, Q e L , e mediante esse otteniamo da $\Delta U = Q - L$ una espressione per $U(T, P, \dots)$ a meno di una costante additiva. Ciò non è importante in quanto noi abbiamo sempre a che fare con differenze ΔU , in cui la costante si cancella. Avendo ottenuta questa informazione, possiamo ora usare nuovamente $\Delta U = Q - L$ per un qualsiasi altro processo, in quanto $U(T, P, \dots)$ non dipende dal processo attraverso il quale essa è stata determinata. Si dice che U è una funzione di stato.

Alla fine abbiamo trovato una espressione matematica per la legge di conservazione, in cui ogni forma di energia è nota solo come funzione delle altre variabili. Non è possibile avere una funzione che dipenda da una sostanza, e quindi non è possibile mostrare un pezzo di energia. La legge è matematica, cioè astratta, e alla fine il risultato si esprime sempre nello stesso modo: un numero!

Difficoltà del formalismo.

Consideriamo un pezzo di ferro che con velocità costante striscia su un altro pezzo di ferro.



Applichiamo al blocco 1, considerato come sistema, il nostro formalismo. Poiché la sua velocità è costante, allora la forza d'attrito F' che si manifesta all'interfaccia dei due blocchi deve essere uguale ed opposta alla forza applicata F : $F - F' = 0$. Poiché quindi la forza netta è 0, il lavoro fatto dal sistema è pure nullo, $L = 0$ e la prima legge risulta $\Delta U = Q$. Questo implica che la variazione di energia interna è il risultato di uno scambio di calore attraverso la superficie di contorno, e per esperienza sappiamo che il blocco che striscia sulla superficie in realtà aumenta la sua temperatura. Ciò può avvenire solo come conseguenza di una differenza di temperatura (ricordiamo il nostro modello cinetico) tra il sistema e l'ambiente, ma in realtà non c'è nessun meccanismo

per mezzo del quale la temperatura dell'ambiente possa essere innalzata rispetto a quella del sistema. Il nostro formalismo in realta` non funziona in casi come questo, in cui il contorno del sistema e` sede di una trasformazione. Le soluzioni possono essere due: quella di abbandonare il formalismo o di cambiare la scelta del sistema a cui esso e` applicato. Scegliamo questa seconda possibilita` e consideriamo ora come sistema l'insieme dei due blocchi. Ora il piano di appoggio del sistema e` liscio, $L = -F\Delta s$ e la prima legge si scrive in questo caso $\Delta U_1 + \Delta U_2 = Q - L = Q + F\Delta s$. La termodinamica ci dice tutti i termini che dobbiamo considerare, ma essi non vengono forniti dalla sola termodinamica.

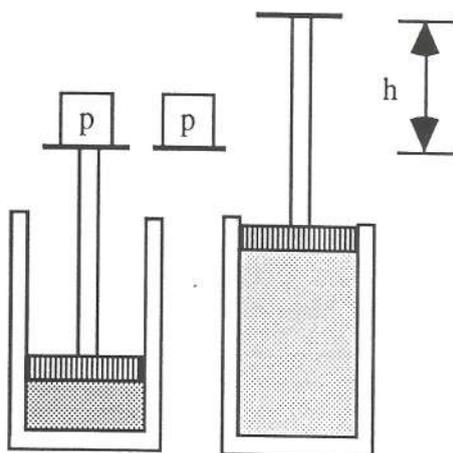
Morale:

I° = Attenzione a come si sceglie il sistema

II° = Non tutti i problemi si risolvono con la sola termodinamica.

Reversibilita`.

Un dispositivo molto semplice, usato molto spesso per illustrare i concetti della termodinamica, e` la combinazione pistone-cilindro. Noi ne considereremo una versione molto speciale.



Il nostro dispositivo possiede pareti perfettamente isolate termicamente ed inoltre il pistone scivola senza attrito sulla parete interna del cilindro. Essendo un dispositivo ideale (concettuale) possiamo anche immaginare che il pistone abbia massa trascurabile cosı̀ come l'asta ad esso attaccata ed il piatto in cima ad essa. Il dispositivo e` posto

verticalmente, come mostrato, ed un peso p è appoggiato sul piatto per mantenere il gas nel cilindro sotto pressione. Vogliamo utilizzare la pressione del gas per fare del lavoro utile, ed il problema è come eseguire il processo in modo da ottenere il massimo lavoro. Sollevare il peso p ad esempio rappresenta un processo che produce lavoro utile, e quindi costituisce un modo per valutarne la prestazione. Il pistone non potrà muoversi fintanto che p non verrà rimosso. Se facciamo scivolare lateralmente il peso su una piattaforma predisposta, allora il pistone partirà verso l'alto per fermarsi (dopo un transiente adeguato in cui il pistone oscilla attorno alla posizione finale) nella nuova posizione di equilibrio, dopo un'escursione h . D'altra parte p non si è mosso verticalmente, per cui il lavoro utile in questo caso è $L=p\Delta h=0$.

Decidiamo ora di dividere p in due parti uguali, $p/2$. Quando spostiamo una parte lateralmente sulla piattaforma il cilindro partirà verso l'alto per fermarsi (ancora dopo un certo transiente) circa a metà dell'altezza precedente, $h/2$. A questo punto facciamo scivolare anche il secondo blocco su un'altra piattaforma predisposta ed il cilindro raggiungerà nuovamente la configurazione finale dopo un'escursione totale di h . Il lavoro fatto questa volta è $L \approx (p/2)(h/2) = ph/4$. Questo può anche essere calcolato moltiplicando il peso p per l'escursione del suo baricentro nella configurazione finale $\Delta h \approx [0 \times (p/2) + (h/2) \times (p/2)]/p$.

Risulta ora chiaro che il modo di ottenere il massimo lavoro consiste nel suddividere il peso in frazioni dp piccolissime, infinitesime, in modo che allo spostamento di ognuna di esse su opportune piattaforme predisposte lateralmente corrisponda uno spostamento infinitesimo dh del pistone. È facile calcolare che il lavoro ottenibile in questo modo è $L=ph/2$, e esso rappresenta il massimo lavoro ottenibile. Questo processo è detto reversibile in quanto, con solo un lavoro infinitesimo ($dL=dp \times h$, necessario a portare la prima frazione rimossa sul piatto dell'asta ad un dislivello relativo h), riusciamo ad invertire il processo e a fargli ripercorrere tutti gli stati intermedi.

I processi reversibili occupano un ruolo essenziale in termodinamica. La ragione è che essi rappresentano il limite ottenibile da un sistema ed inoltre sono i soli per i quali una

trattazione matematica e` possibile. La scelta in termodinamica e` quella di far calcoli con processi ideali reversibili o non farne affatto. la ragione di cio` e` che nei processi reversibili il sistema si trova spostato da stati di equilibrio solo di frazioni infinitesime, e le forze che producono i cambiamenti si bilanciano quasi esattamente.

Per esempio, durante una espansione reversibile di un gas, la sua pressione e` quasi in equilibrio con la forza esercitata sulla faccia esterna del pistone. Se questo ha area A , a meno di un infinitesimo la pressione esterna e quella del gas si bilanciano, $F/A=P$, ed il lavoro reversibile fatto sul sistema risulta quindi $L_{REV} = \int Fds = \int PAds = \int PdV$: possiamo calcolare il lavoro dalla conoscenza del solo sistema senza sapere cosa avviene nell'ambiente circostante. Questa sostituzione non e` lecita per i processi irreversibili, in quanto la la pressione del gas non eguaglia la pressione esterna fintanto che un nuovo stato di equilibrio non e` raggiunto.

L_{REV} rappresenta il massimo lavoro che il sistema puo` produrre durante un'espansione; d'altra parte, esso rappresenta anche il minimo lavoro necessario per comprimere: ogni altro processo porterebbe ad un lavoro maggiore. Ad esempio, se il sistema e` nello stato espanso, il lavoro necessario per riportalo nello stato compresso con i due pesi $p/2$ e` : $L=p/2 \times h + p/2 \times h/2 = 3ph/4$.

La caratteristica di tutti i processi reversibili e` che essi sono infinitamente lenti, in modo da poter percorrere tutti gli stati d'equilibrio intermedi tra i due stati iniziale e finale con salti infinitesimi delle variabili rilevanti. Inoltre e` possibile immaginare non solo processi reversibili adiabatici, in cui il sistema e` isolato termicamente con l'ambiente ed in cui sono rilevanti solo gli aspetti meccanici. E` anche possibile avere processi termici reversibili. La forza che produce uno scambio termico e` un salto di temperatura. Se immaginiamo processi in cui avvengono scambi di calore mediante salti infinitesimi di temperatura, allora anche questo e` un processo reversibile.

Macchine termiche.

Entropia.

Anche rimanendo nello schema della conservazione dell'energia, non è possibile avere l'energia in qualunque modo ci piaccia. La seconda legge invoca una quantità che apparentemente non fa parte della nostra esperienza, l'entropia S , in quanto non l'abbiamo riconosciuta tra ed associata ai concetti qualitativi che utilizziamo ogni giorno nel linguaggio comune per descrivere gli scambi energetici.

Il secondo principio stabilisce che, in una qualsiasi trasformazione di un sistema isolato non in equilibrio, la variazione $dS > 0$, e questa variazione si annulla all'equilibrio, quando S ha raggiunto il suo valore massimo. Alcuni esempi possono introdurre più direttamente all'uso del secondo principio.

Consideriamo la tazza di tè bollente dell'introduzione in cui abbiamo versato del latte freddo. Vogliamo calcolare lo stato finale del tè e del latte all'equilibrio. L'energia totale $E = E_1 + E_2$ del tè e del latte si conserva. La prima legge ci dice allora che

$dE = 0 = dE_1 + dE_2$. Dalla conservazione dell'energia quindi, $dE_1 = -dE_2$. L'entropia totale del sistema $S = S_1 + S_2$ all'equilibrio è massima, per cui è uguale a zero la sua variazione

prima, $dS = 0 = dS_1 + dS_2$. Quindi:

$$\frac{dS}{dE_1} = 0 = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \cdot 1$$

$\frac{dE_2}{dE_1} = -1$
 $\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \Rightarrow \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} = \frac{dS}{dE} = \text{const.}$

Questo risultato ci dice che c'è una quantità, dS/dE , che all'equilibrio risulta uguale per il tè e per il latte. Dalla teoria cinetica sappiamo che questa è la temperatura, che ora risulta definita su base puramente termodinamica: $1/T = dS/dE$.

D'altra parte quando il sistema non ha ancora raggiunto l'equilibrio termico, esso evolve nella direzione in cui dS cresce:

$$0 < \frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt};$$

poiche` la temperatura del te` inizialmente e` maggiore di quella del latte, il termine tra parentesi e` <0 , per cui, per soddisfare la disuguaglianza, $dE_1/dt < 0$, cioe` il te` diminuisce la sua energia interna ed il latte l'aumenta.

Come secondo esempio, consideriamo una macchina frigorifera la cui cella e` inizialmente alla temperatura T_1 mentre l'ambiente esterno e` alla temperatura T_2 . Vogliamo calcolare il lavoro minimo che bisogna fornire per abbassare la temperatura dell'acqua nella cella alla temperatura T_0 .

Poiche` e` richiesto il lavoro minimo, questo avviene per una trasformazione ciclica reversibile, il che implica che $\Delta S = 0 = \Delta S_{amb} + \Delta S_{cella}$. Per l'ambiente si ha:

$$\Delta S_{amb} = Q_2/T_2 = -\Delta S_{cella} = -\left(-\int_{T_0}^{T_1} mc \frac{dT_1}{T_1}\right) = mc \log\left(\frac{T_2}{T_0}\right).$$

Q_1 viene calcolata direttamente, con il risultato $Q_1 = mc(T_2 - T_0)$. Il primo principio fornisce ora per il lavoro minimo $L = Q_2 - Q_1 = T_2 mc \log\left(\frac{T_2}{T_0}\right) - mc(T_2 - T_0)$.

Perche` si scalda d'inverno? (R. Emden, Nature, Vol. 141, pag. 908, 1938).

Il profano rispondera`: "Per rendere piu` calda la stanza." Lo studente di termodinamica forse formulera` cosi` la risposta: "Per aumentare l'energia (termica) interna." Se cosi`, allora la risposta del profano e` giusta e quella dello studente sbagliata.

Supponiamo, per corrispondere alla situazione reale, che la pressione nella stanza si sempre uguale a quella dell'esterno. Nella solita notazione, l'energia interna per massa unitaria e` $u = c_v T$. (Possiamo trascurare una costante additiva in questa espressione.) L'energia per unita` di volume e` $U = \rho c_v T$, e, tenendo conto dell'equazione di stato $P/\rho = RT$, abbiamo che $U = c_v P/R$. Per l'aria alla pressione atmosferica e` $U = 0.0604 \text{ cal/cm}^3$. *Il contenuto di energia interna della stanza e` quindi indipendente dalla temperatura, ed e` solamente determinato dallo stato del barometro.*

Prendo una bottiglia di chiacchiere dal frigorifero e la metto nella stanza a riscaldarsi. Essa diventa più calda, ma l'incremento di energia non è ottenuto dall'aria della stanza ma è importato dall'esterno.

Allora perché riscaldiamo? Per la stessa ragione per cui la vita sulla terra richiede la radiazione del sole. Ma la vita non esiste per via dell'energia incidente, poiché questa è, tranne una minima porzione, reirradiata dal corpo, esattamente come, nonostante il continuo nutrimento, un uomo mantiene un peso approssimativamente costante. La nostra condizione di esistenza richiede un determinato grado di temperatura, e per il suo mantenimento occorre non un'aggiunta di energia ma di entropia.

Da studente mi sono divertito a leggere un piccolo libro di F. Wald intitolato "La padrona del mondo e la sua ombra". Queste rappresentavano l'energia e l'entropia. Man mano che la mia conoscenza ha progredito mi sembra sempre più che le due abbiano scambiato i loro ruoli. Nella grande cucina dei fenomeni naturali, il principio dell'entropia occupa la posizione di direttore, in quanto esso detta il modo e il metodo dell'intero affare, mentre il principio dell'energia fa solo l'inventario, bilanciando crediti e debiti.

Entropia di un gas ideale.

Un esempio importante è il calcolo dell'entropia di un gas ideale. Il gas ideale viene spesso utilizzato come sostanza termodinamica, e la ragione è che del gas ideale abbiamo una descrizione accurata e con esso si possono fare analiticamente conti dettagliati. Per n moli si ha:

$dU = n c_v dT$, quindi $dS = dQ/T = (dU + PdV)/T = n c_v dT/T + PdV/T$. Utilizzando ora l'equazione di stato dei gas, $PV = nRT$, otteniamo: $dS = n c_v dT/T + nR dV/V$.

Questa espressione può essere integrata immediatamente ottenendo:

$$\Delta S = n c_v \log(T_2/T_1) + nR \log(V_2/V_1).$$

→ c_v = calore molare a volume costante

E' possibile rielaborare ulteriormente questa espressione, utilizzando la legge dei gas perfetti, per ottenere una espressione che ci sara' utile tra poco. Da $V_2/V_1 = (T_2/T_1)(P_1/P_2)$ otteniamo:

$\Delta S = n c_v \log(T_2/T_1) + n R \log(T_2/T_1) - n R \log(P_2/P_1)$, e quindi

$$\Delta S = n c_p \log(T_2/T_1) - n R \log(P_2/P_1).$$

Soluzione della scatola dei misteri.

Formulazione piu' generale della seconda legge: $\Delta S \geq 0$.

Lavoro perduto.

Entropia statistica, informazione ed operazioni computazionali: computer ottici quantistici.

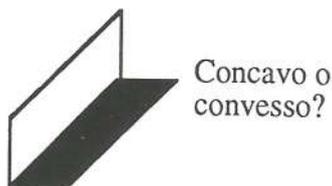
La variazione di entropia che si ha nell'espansione libera di un gas perfetto di N atomi in un volume doppio di quello originale e' $dS = N k_B \log 2$. Ciascun atomo contribuisce per una quantita' $dS = k_B \log 2$. Com' e' connesso questo risultato con la teoria dell'informazione?

La classica definizione di informazione e' basata sulla riduzione del dubbio, cioe' un aumento della conoscenza del soggetto sulla domanda che si e' posto. Questo porsi una domanda implica una conoscenza a priori, per quanto imperfetta, del soggetto, che egli ritiene di poter aumentare mediante l'acquisizione di nuova informazione.

La conoscenza a priori del soggetto viene trasferita al dispositivo mediante il quale egli ritiene di poter acquisire nuova informazione (ad esempio un "esperto" o una banca di dati) che restituisce al soggetto una risposta che potra' aumentare la sua conoscenza (a posteriori).

La domanda (quindi, la risposta) piu' elementare e' quella binaria, come ad esempio: "Testa o croce?" Ottenendo la risposta a tale domanda il soggetto ottiene un bit di

informazione. Non ottenendo risposta egli rimarrà col suo dubbio, cioè gli mancherà un bit di informazione (o egli possiede un bit di informazione negativa). Una illustrazione di questo bit negativo si può ottenere ad esempio dalla osservazione di una figura ambigua:



Poiché la mente dell'osservatore commuta continuamente, dopo alcuni secondi, da uno stato all'altro, la risposta è evidentemente: "Concavo o convesso", e la domanda rimane senza risposta.

Nel caso più generale in cui le risposte possibili sono N , la successione di M scelte - o non-scelte - binarie conduce alla scelta - o non-scelta - di una tra le $N=2^M$ risposte. Se si saranno effettuate M operazioni di scelta, allora si saranno acquisiti $I=M=\log_2 N$ bit di informazione, se invece si saranno effettuate M operazioni di non-scelta, allora mancheranno $M=\log_2 N$ bit di informazione, oppure si saranno acquisiti $-I=M=\log_2 N$ bit di informazione negativa.

Qual è l'informazione negativa acquisita su ogni singolo atomo nell'espansione in un volume doppio? Un bit, e cioè $-dI=dS/k_B \log 2$: questa formula collega quindi l'entropia termodinamica S all'informazione I .

Come si riflettano queste considerazioni sui limiti teorici dei calcolatori, il mezzo computazionale più efficace a nostra disposizione?

I calcolatori sono stati finora realizzati mediante componenti elettronici, nei quali il vettore dell'informazione è l'elettrone. Recentemente si è cominciato a considerare la possibilità di utilizzare una tecnologia alternativa per realizzare calcolatori ottici basati sui fotoni come vettori di informazione. A questa nuova tecnologia si è dato il nome di fotonica. Un aspetto interessante di questo nuovo approccio è che i calcolatori ottici sono fondamentalmente diversi dai calcolatori elettronici in molti sensi, incluso il fatto

che con architetture particolari essi si comportano come oggetti intrinsecamente quantistici.

L'energia per operazione necessaria ad un calcolatore è di molto maggiore all'energia termica $k_B T$. L'energia realmente spesa per operazione spesso somma a 10^6 - 10^8 $k_B T$. C'è una qualche seria possibilità di migliorare questa situazione? In linea di principio la risposta è largamente affermativa. La possibilità teorica di superare la barriera di $k_B T$ nacque dalla distinzione di due tipi di operazioni del calcolatore. Un calcolatore non può creare informazione. Esso può solamente conservarla o ridurla. Se colleghiamo l'informazione alla entropia negativa, possiamo affermare che un calcolatore non può decrescere l'entropia. Brillouin mostrò che l'energia associata ad un bit d'informazione è $\approx k_B T$. Se denotiamo con dE il cambiamento di energia di un'operazione computazionale, allora l'entropia crescerà di $dS=dE/T$, e quindi per ogni singola operazione di un solo bit l'incremento sarà $dS=k_B$.

Naturalmente, se l'informazione è conservata, l'entropia non deve necessariamente crescere, e dS può essere zero: non dovrebbe quindi esserci limite inferiore su dE . Questa sarà dunque un'operazione conservativa. Un esempio di operazione conservativa è $2+3=3+2$. Poiché questa non aggiunge nulla alla nostra conoscenza, $dS=dE/T=0$.

Il significato di questo è che ad una operazione conservativa non è associato nessuna inerente energia minima. Un'importante caratteristica delle operazioni conservative è che esse sono reversibili. Possiamo derivare $2+3$ da $3+2$. In linea di principio le porte logiche conservative e reversibili possono essere realizzate. Sfortunatamente conservatività e reversibilità non assicurano necessariamente operazione a costo energetico zero. Ed infatti queste porte logiche non hanno mai avvicinato la prestazione $k_B T$ di consumo energetico.

Operazioni non-conservative, come $2+3=5$ sono irreversibili. Non possiamo ritrovare senza ambiguità $2+3$ da 5. Esso può essere composto in molti modi differenti, come ad esempio $3.5+2.5-1$. In realtà anche l'informazione sui numeri in ingresso è persa, e

questo comporta un aumento di entropia, $dS > 0$, e di conseguenza una dissipazione di energia, $dE > k_B T$. Allo stato attuale tutti i calcolatori esistenti compiono misure dissipative a ciascun livello di ogni processo computazionale. Per esempio, per addizionare tre numeri, $1+2+3$, per prima cosa produciamo la misura dissipativa $1+2=3$, e successivamente un'altra misura dissipativa, $3+3=6$. Questa è l'essenza della macchina di Turing.

Non c'è possibilità di aggirare il problema della misura dissipativa del risultato finale. C'è però la possibilità di concepire l'architettura computazionale in modo che ci sia un certo numero c di passi intermedi realizzati in modo conservativo, che richiedono in media una dissipazione di energia $dE_{\text{cons}} = a k_B T$, dove $a \ll 1$ è il risultato di qualche inevitabile processo fisico che introduce dissipazione.

La lettura del risultato finale introdurrà una dissipazione $dE_{\text{diss}} = b k_B T$ di energia con $b > 1$ (nei casi pratici, $b > 10^6$). Avremmo così fatto $c+1$ operazioni con un'energia per operazione data da:

$$\bar{E} = \frac{ac + b}{c + 1} k_B T.$$

Poiché di solito $a \ll 1 \ll b$, al crescere di c , l'energia media per operazione decresce. Il prezzo da pagare è ovviamente l'ignoranza dei risultati intermedi, come ad esempio $1+2=3$ nel calcolo $1+2+3=6$. Questo è molto simile alla meccanica quantistica dove la misura gioca un ruolo centrale. Come i calcolatori quantistici che possiamo immaginare, formati da piccoli pacchetti di atomi, i calcolatori ottici permettono operazioni conservative che portano a $\bar{E} \ll k_B T$. Al contrario di quelli, però, i calcolatori ottici con una tale prestazione di efficienza energetica potrebbero essere realizzati già con la presente tecnologia.

Un modo conveniente per capire l'operazione dei calcolatori ottici è quello di utilizzare la propagazione ondulatoria per i calcoli non rilevati (intermedi), mentre nello stadio finale della misura noi guardiamo all'aspetto corpuscolare degli eventi di fotorivelazione. Utilizziamo cioè la dualità onda-corpuscolo (DOC) nei due differenti

tipi di operazione (intermedia e finale) e quindi possiamo chiamare i calcolatori basati su questo principio "calcolatori ottici DOC".

I calcolatori completamente ottici soddisfano in un calcolatore ottico DOC le due seguenti condizioni:

Condizione 1: ciascun fotone rilevato da un dato rivelatore deve essere governato dalla funzione d'onda determinata da tutte le parti del calcolatore che rappresentano i calcoli misurati da quel rivelatore (completezza). In altre parole, ciascun fotone deve fare tutti i calcoli intermedi che portano al risultato finale.

Condizione 2: ciascun fotone rilevato da un dato rivelatore deve rappresentare lo stesso calcolo (coerenza).

Quando usiamo un calcolatore ottico DOC, dobbiamo pagare il solito prezzo di energia ($\gg k_B T$) per ciascun risultato finale, ma tutti i calcoli non misurati (intermedi) avvengono in modo essenzialmente gratuito, con nessuna perdita di informazione. Quindi per ottenere il minimo consumo di energia per calcolo dobbiamo cercare di massimizzare il rapporto tra le operazioni nel dominio ondulatorio (non misurate) e quelle nel dominio corpuscolare (misurate). Questo corrisponde al numero c definito precedentemente.

Un esempio semplice di calcolatore ottico DOC è un trasformatore ottico coerente di Fourier composto da una trasparenza in ingresso con una funzione di trasmissione d'ampiezza $g(x,y)$ ed una lente di focale f . La distribuzione di ampiezza complessa della luce sul piano focale della lente sarà con una buona approssimazione la trasformata di Fourier di $g(x,y)$. Su questo piano possiamo distribuire una matrice di rivelatori tarati a soglia in modo da poter ottenere da ciascuno un bit di informazione. Il prezzo energetico per tale informazione sarà almeno $k_B T$.

A causa della natura statistica degli eventi di fotorivelazione, dobbiamo rivelare un numero molto grande di fotoni (100 o più) per ottenere un risultato affidabile. Poiché l'energia per fotone di luce visibile alla temperatura ambiente è circa $100 k_B T$, dobbiamo in realtà dissipare almeno $10^4 k_B T$ di energia per singolo bit di

informazione acquisito. Se pensiamo ad una matrice di $N \times N$ rivelatori nel piano focale, abbiamo $c=N^2$, con $a \leq 10^{-25} \approx 0$ e $b \approx 10^4$. Usando un numero pratico di elementi, $N=1000$, otteniamo:

$$\bar{E} = \frac{ac + b}{c + 1} k_B T \approx 10^{-2} k_B T.$$

Questo esempio coinvolge solamente l'ottica analogica, ma considerazioni analoghe si applicano pure ai calcolatori ottici digitali.

La freccia del tempo.

Perche` le cose vanno in una direzione e non nell'altra? A volte e` possibile creare scene la cui comicita` e` legata al fatto che esse violano paradossalmente la freccia del tempo.

Il problema e` il seguente:

Se getto un sasso in uno stagno vedo che esso si increspa nel punto dove il sasso e` caduto, poi la perturbazione si allontana da quel punto e si propaga all'infuori in forma di onda circolare, e non avviene mai che io veda, viceversa, il bordo dello stagno perturbarsi prima ed organizzare con le sue vibrazioni moti coerenti dell'acqua che convergono nel punto dove il sasso sta per toccare l'acqua.

Perche` una carica accelerata perde energia? Perche` un atomo eccitato irraggia? La risposta ha a che fare con l'entropia. Abbiamo visto che l'entropia di un gas che si espande liberamente e` proporzionale al rapporto tra il volume finale ed il volume iniziale, cioe` all'eccesso di stati finali disponibili sopra quelli iniziali. Questa e` la direzione dei processi spontanei! Un atomo eccitato non e` un sistema isolato, ma un sistema aperto in contatto con il campo elettromagnetico che rappresenta un bagno termico di alta densita` di stati. L'energia si conserva, ma il sistema globale si porta spontaneamente nella situazione in cui l'entropia e` massima. Nello stato finale l'eccesso di energia dell'atomo eccitato rispetto allo stato fondamentale si trova esattamente nel campo elettromagnetico, ma ridistribuita in un numero elevatissimo di configurazioni possibili, e questo nuovo stato ha un'entropia maggiore.

Ma che cos'è allora l'entropia?

"**Stat rosa pristina nomine, nomina nuda tenemus**" (U. Eco, Nel nome della rosa).

A questa domanda fu data una chiara risposta per la prima volta da Callendar nel 1911. H. L. Callendar divenne Presidente della Società di Fisica di Londra nel 1911. Il discorso tenuto per l'occasione si intitolava: "Teoria del Calorico e Principio di Carnot" (Proc. Phys. Soc. London, vol. 23, pp. 153-189). In essa egli identifica l'entropia con lo screditato concetto di calorico di Carnot e con la quantità di calore di Black. Leggiamo da Callendar come questi concetti sono presentati:

"Poiché l'equazione di Carnot... fu adottata nella teoria meccanica senza modificazione materiale... risultò inevitabile che il calorico di Carnot riapparisse presto o tardi nella teoria meccanica. Esso riappare per la prima volta, sotto forma di un integrale triplo, nella soluzione di Kelvin (Phil. Mag., vol. 4, pag. 305, 1852) del problema di trovare il lavoro disponibile in un corpo disomogeneamente riscaldato. La soluzione (come corretta più tardi) è equivalente alla affermazione che la quantità totale di calorico rimane costante quando l'equalizzazione della temperatura è realizzata reversibilmente. Il calorico riapparve successivamente come 'funzione termodinamica' di Rankine e 'valore-equivalente di una trasformazione' (Clausius, Pogg. Ann., vol. 93, pag. 497, 1854). Finalmente, quando la sua importanza fu pienamente riconosciuta nel 1865, Clausius (Pogg. Ann., vol. 125, pag. 390) gli diede il nome 'entropia' e lo definì come l'integrale di dQ/T . Questa definizione è appropriata solo per il matematico. Per rendere giustizia a Carnot essa dovrebbe essere chiamata calorico, e definita direttamente per mezzo della sua equazione... che ogni studente di

scuola potrebbe comprendere. Anche il matematico ci guadagnerebbe pensando il calorico come un fluido, come l'elettricità, capace di essere generato dall'attrito o altri processi irreversibili."