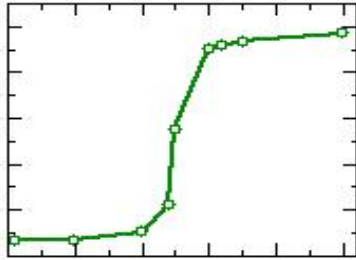
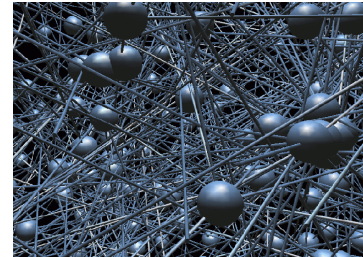


Parte 1: Introduzione alla nuova Scienza della Complessità

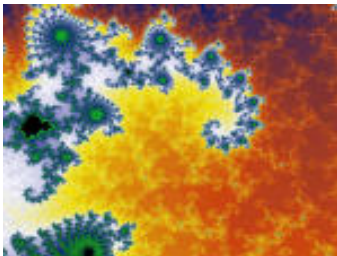
**Non linearità e
Soglie Critiche**



**Reti Small World e
Scale Free**



**Autosimilarità e
Frattali**



**Fenomeni Emergenti e
Auto-Organizzazione
at the Edge of Chaos**

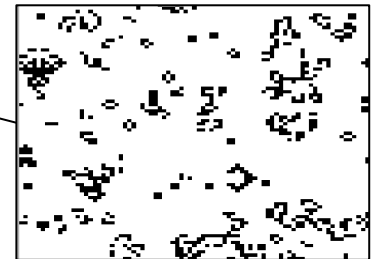
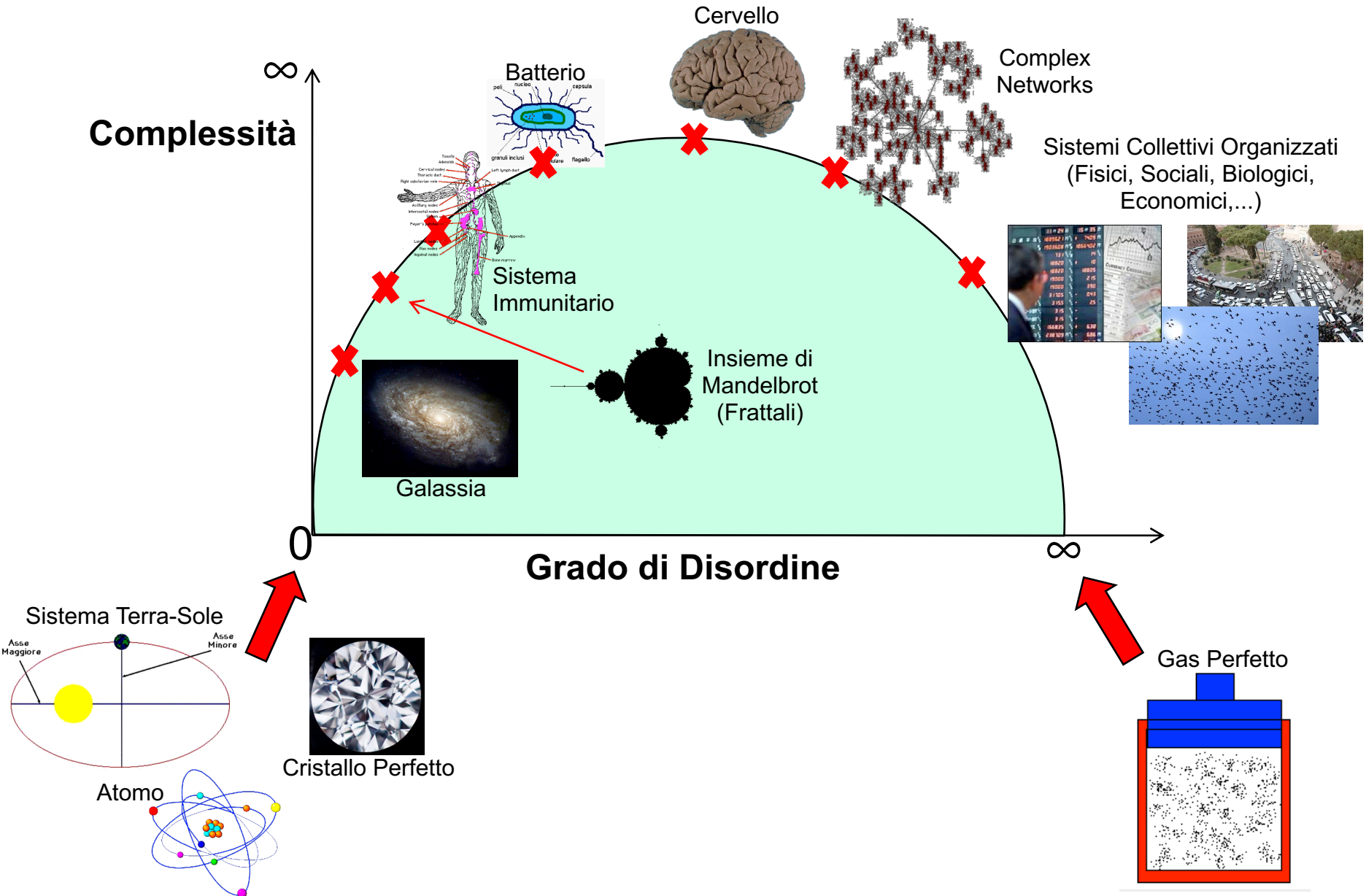
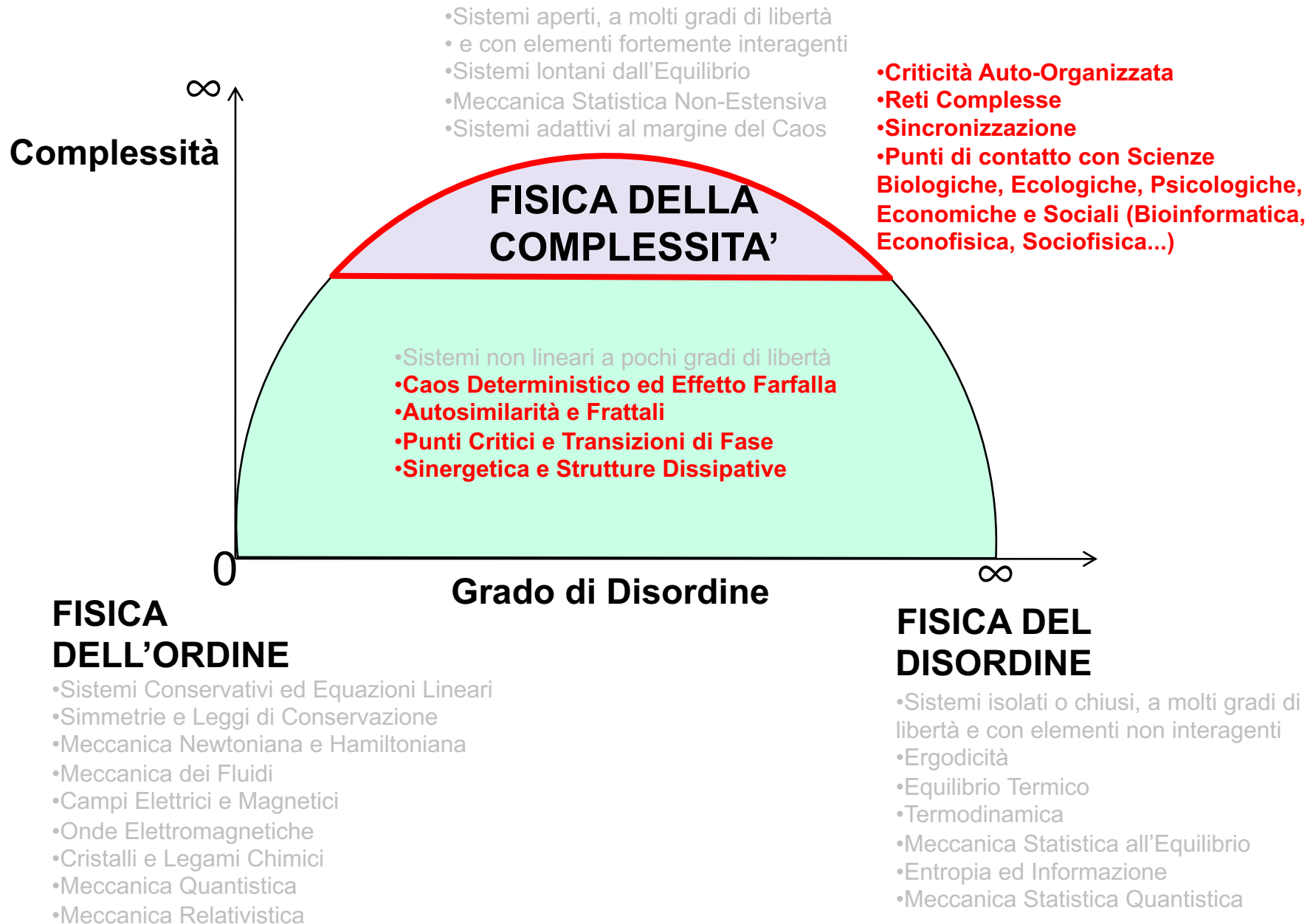


Diagramma Disordine-Complessità



Parte 1: Introduzione alla nuova Scienza della Complessità



Parte 2: Sistemi Dinamici a pochi gradi di libertà

Sistemi dinamici continui (Flussi)

$$\dot{X} = f(X)$$

Flussi Dissipativi

Flussi Hamiltoniani

Attrattori

Orbite

1D

2D

3D

Punto
fisso

Ciclo
Limite

Caotici

Periodiche

Quasi
Periodiche

Caotiche

Sistemi dinamici discreti (Mappe)

$$x_{n+1} = Ax_n(1 - x_n) \equiv f_A(x)$$

Mappe Dissipative

Mappe Conservative
(area-preserving)

Attrattori

Orbite

Punto
fisso

Ciclo
Limite

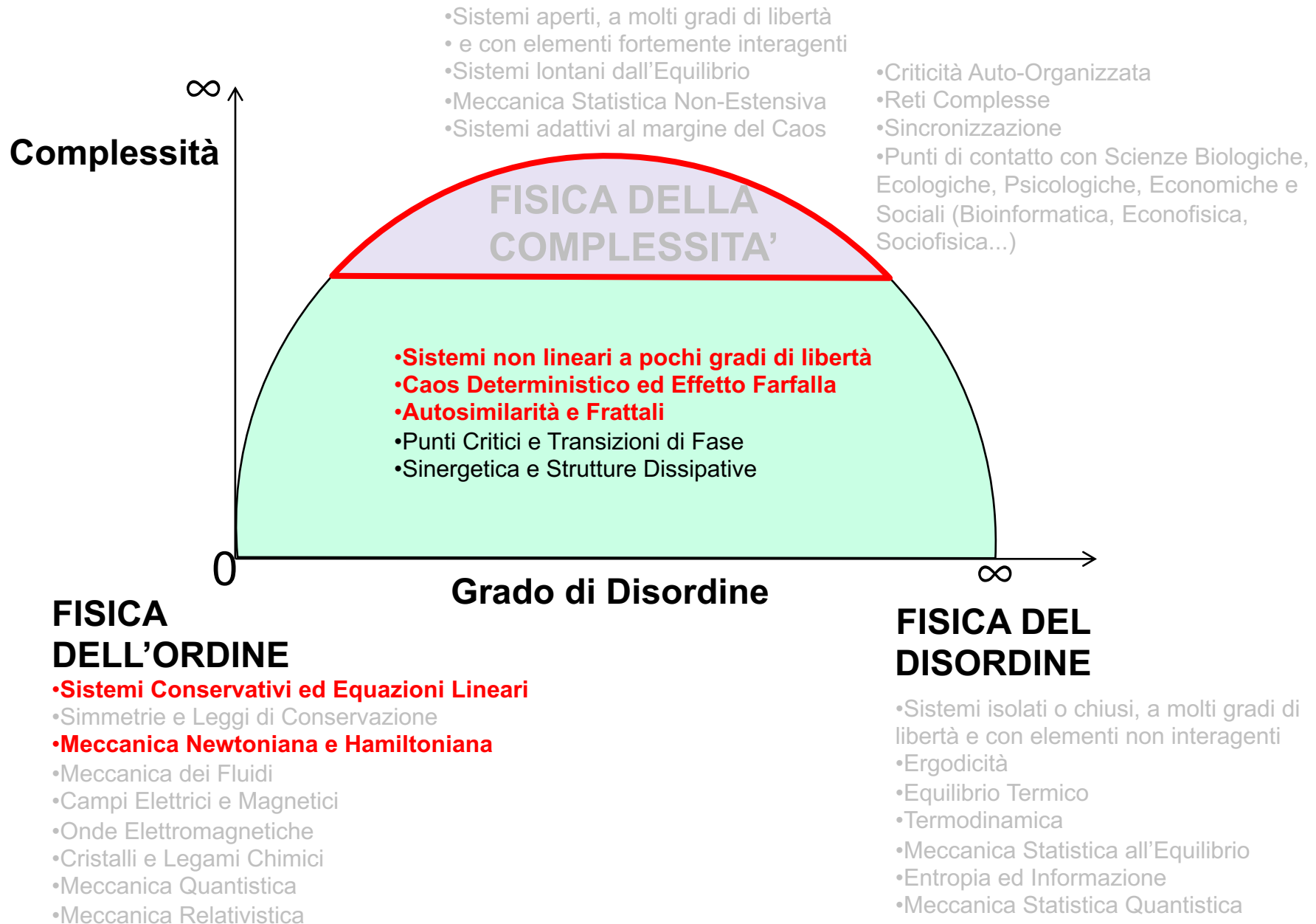
Caotici

Periodiche

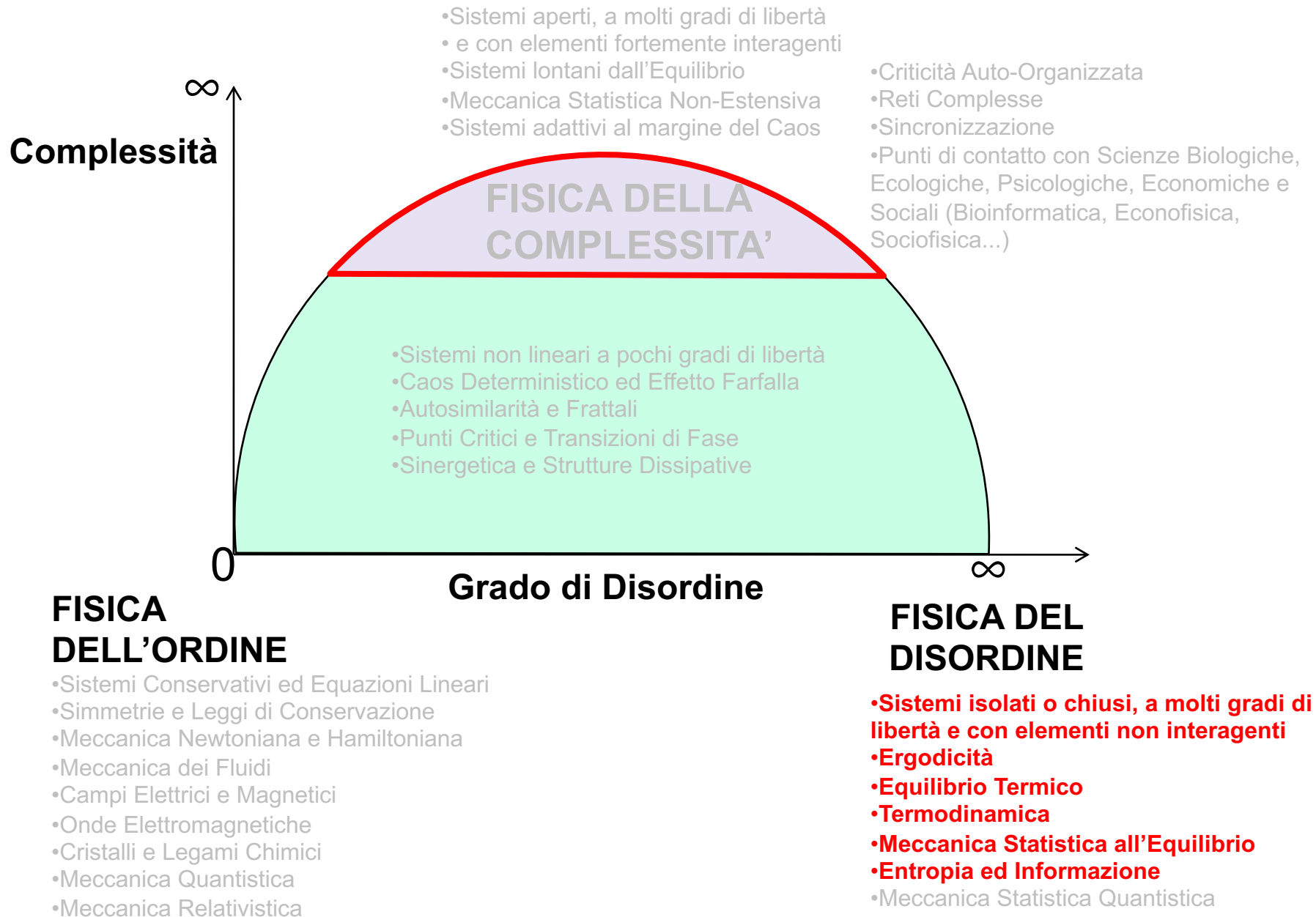
Quasi
Periodiche

Caotiche

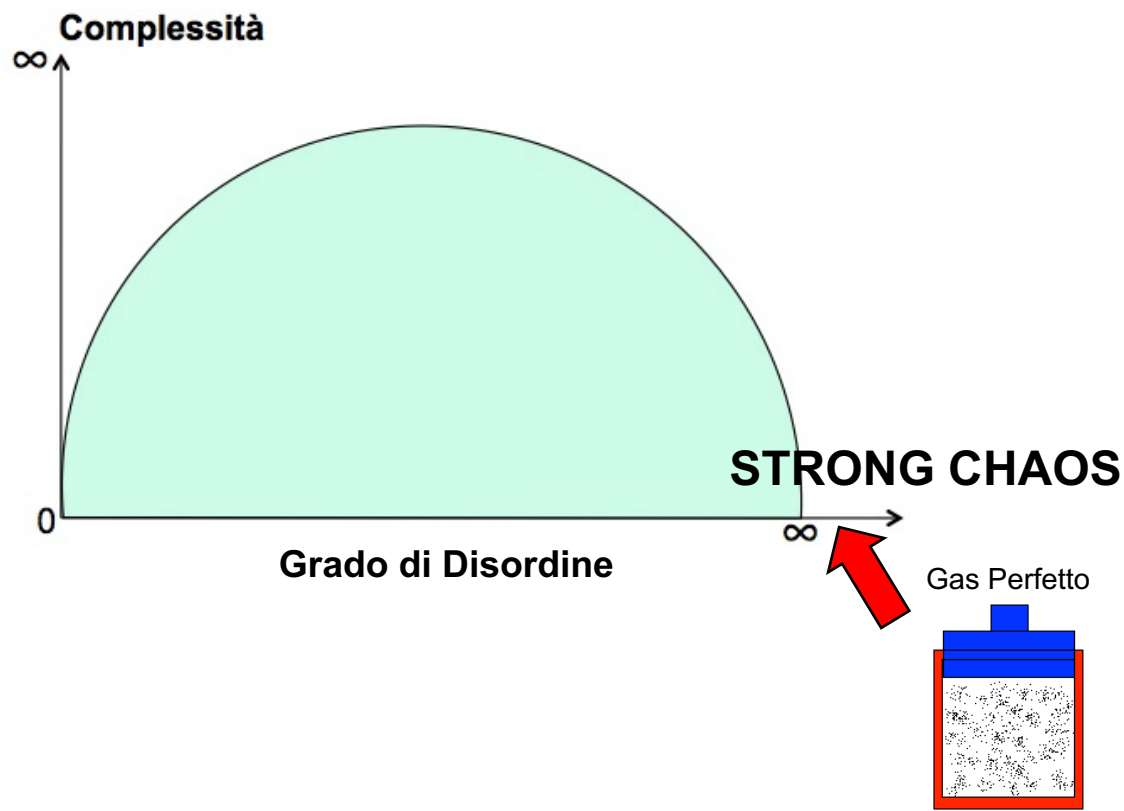
Parte 2: Sistemi Dinamici a pochi gradi di libertà



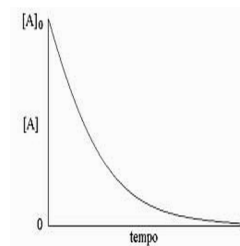
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



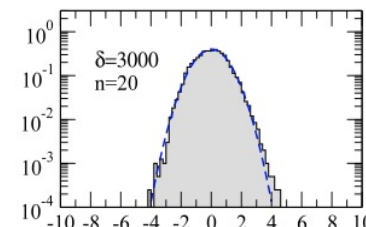
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPONENZIALE



GAUSSIANA

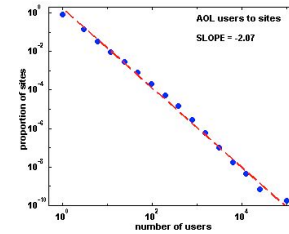
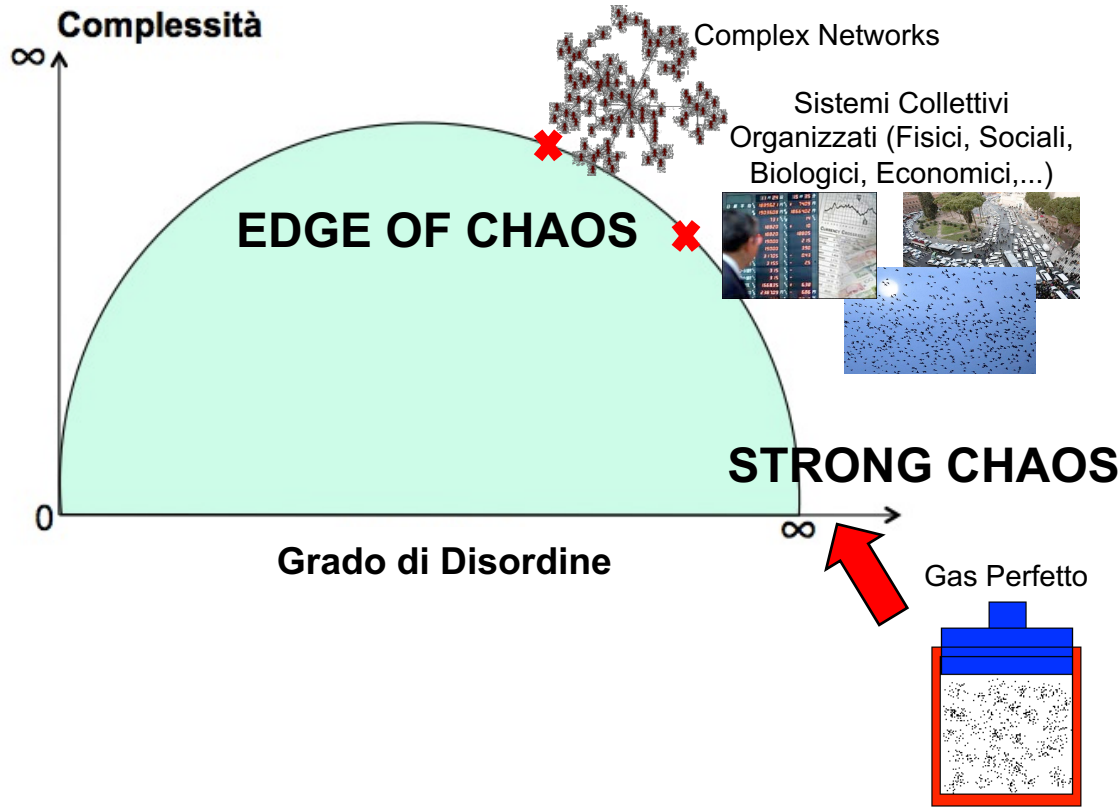
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



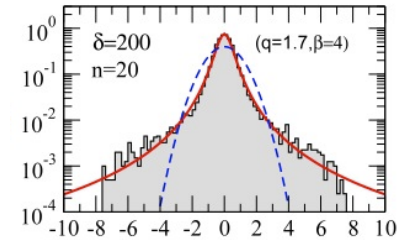
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



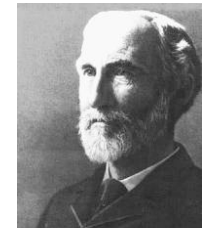
Meccanica Statistica Generalizzata di Tsallis



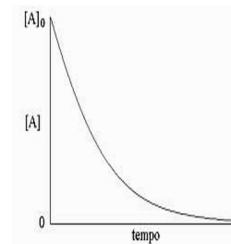
LEGGE DI POTENZA



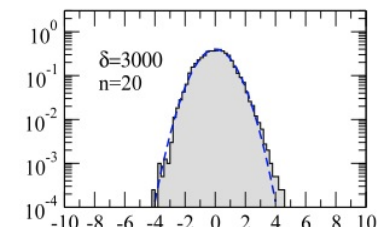
q-GAUSSIANA



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPONENZIALE



GAUSSIANA

Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

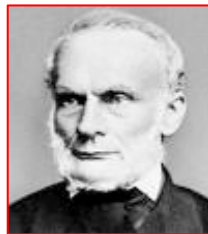
Introduzione alla Meccanica Statistica



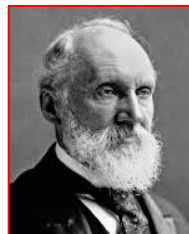
S.Carnot



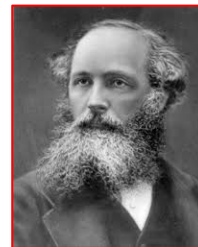
J.Joule



R.Clausius



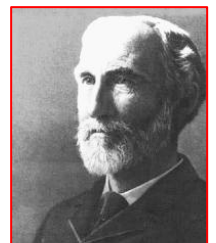
L.Kelvin



J.C.Maxwell



L.Boltzmann



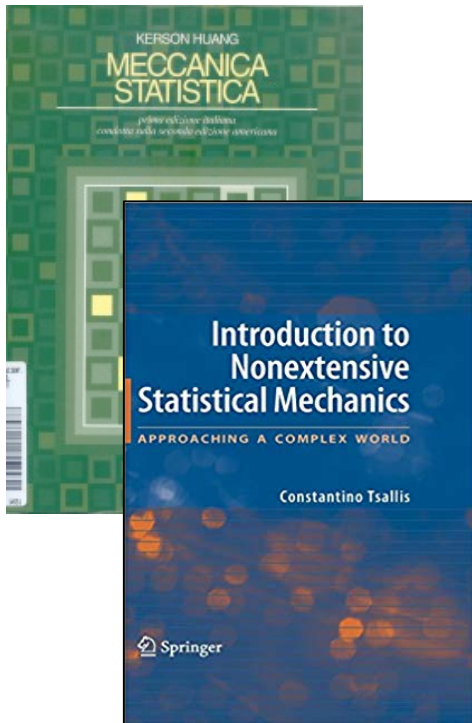
J.W.Gibbs

Necessità di usare la Meccanica Statistica

Molti sistemi in natura sono troppo **complicati o complessi** per essere analizzati direttamente, in quanto coinvolgono un numero enorme di gradi di libertà: risolvere o anche semplicemente scrivere il set di equazioni che regolano il comportamento di tutti gli atomi in un cubetto di ghiaccio, o dei blocchi di roccia in una faglia sismica, è praticamente **impossibile**. A dispetto di ciò, questi e molti altri sistemi fisici mostrano spesso un comportamento straordinariamente **semplice**: il compito della fisica statistica è proprio quello di **spiegare gli aspetti semplici emergenti dal comportamento collettivo dei sistemi a moltissimi gradi di libertà!**



I concetti e i metodi della fisica statistica, e in particolare della **meccanica statistica** (che nasce come **interpretazione microscopica della termodinamica classica**), sono stati applicati con successo in moltissimi campi della scienza, dell'ingegneria e della matematica, e più recentemente – come abbiamo visto nelle prime lezioni – anche nell'ambito dei sistemi complessi, della biologia, dell'economia e della sociologia. **I cosiddetti “ensembles”, l'entropia, le simulazioni Monte Carlo, le transizioni di fase, le fluttuazioni e le correlazioni, la nucleazione e i fenomeni critici sono tutti elementi essenziali della fisica e della chimica, ma giocano un ruolo fondamentale nello studio dei sistemi dinamici, delle comunicazioni, della bioinformatica e della complessità in generale.** Per non parlare della **meccanica statistica quantistica** che, oltre ad essere alla base dei fondamenti di gran parte della fisica moderna, ha anche ispirato numerose applicazioni tecnologiche (si pensi solo alla superconduttività).

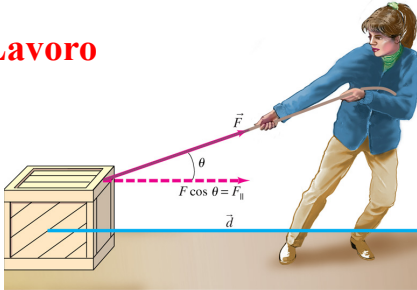


Richiami di Termodinamica

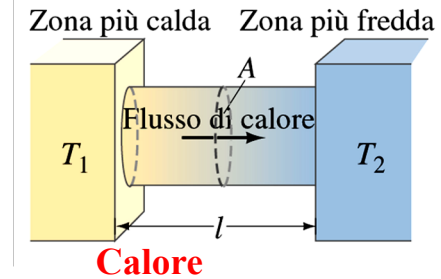
La Termodinamica

Termodinamica è il nome che viene dato allo studio di tutti quei **processi che coinvolgono un trasferimento di energia sotto forma di calore e di lavoro.**

Lavoro



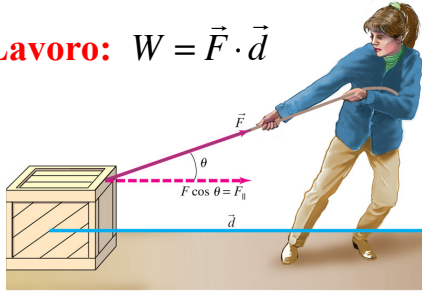
Qual è la differenza tra lavoro e calore?



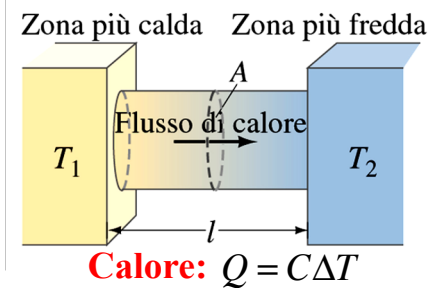
La Termodinamica

Termodinamica è il nome che viene dato allo studio di tutti quei **processi che coinvolgono il trasferimento di energia sotto forma di calore e di lavoro**.

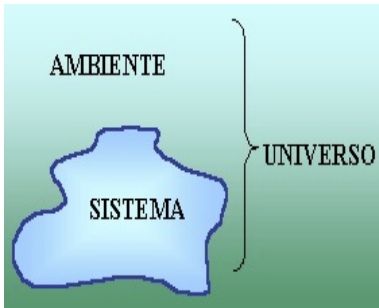
Lavoro: $W = \vec{F} \cdot \vec{d}$



La **differenza tra lavoro e calore** è legata al fatto che mentre il **lavoro** è un *trasferimento di energia “ordinato”* derivante da cause di origine meccanica, il **calore** è un *trasferimento di energia “disordinato”* dovuto esclusivamente ad una differenza di temperatura.



In termodinamica è d'uso riferirsi spesso all'oggetto o agli oggetti presi in considerazione con il termine **“sistema”**, mentre tutto ciò che del sistema non fa parte (cioè tutto il resto dell' **“universo”**) verrà definito con il termine **“ambiente esterno”**.

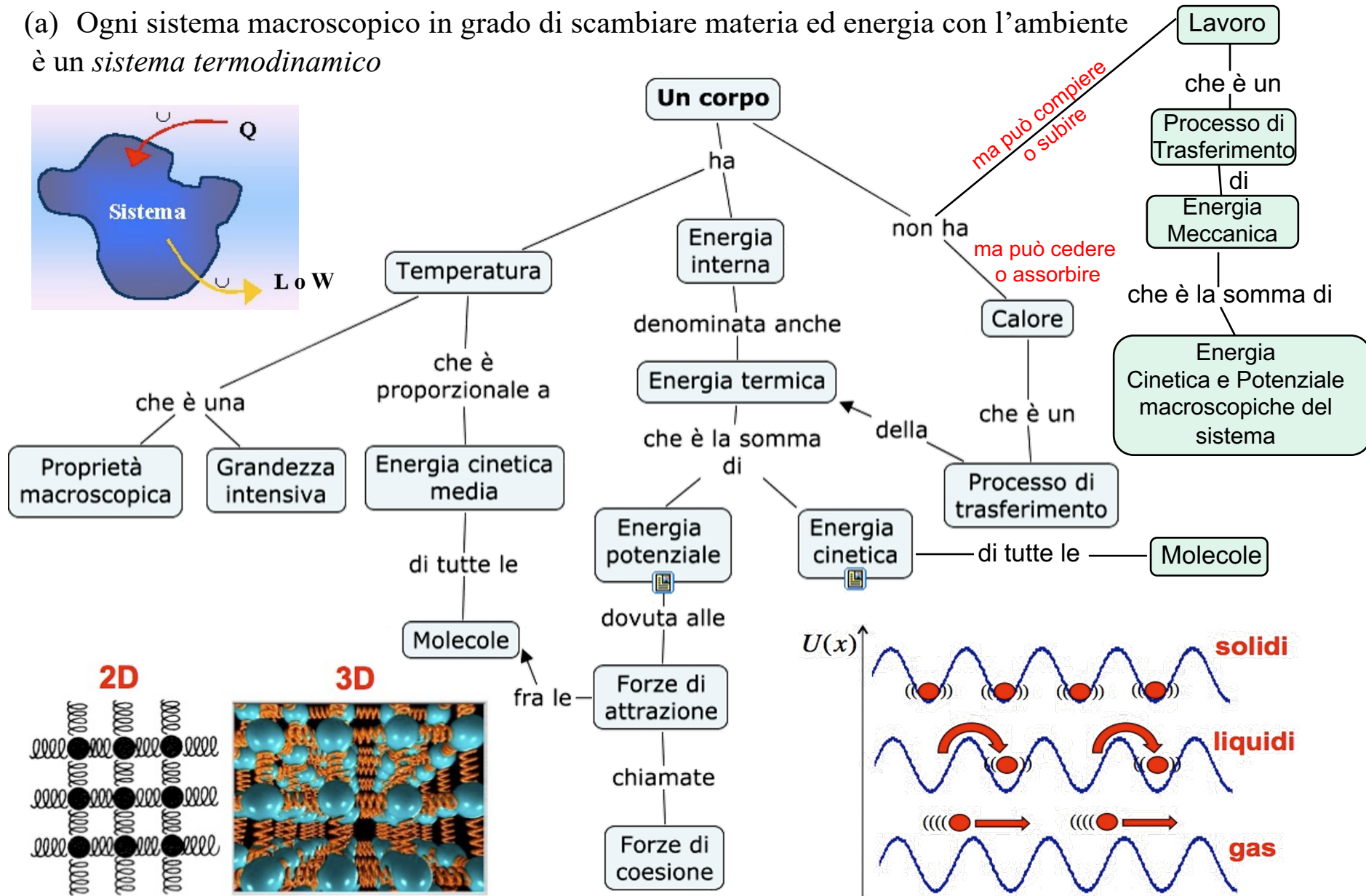


Con **“sistema aperto”** si intende un sistema in grado di scambiare sia energia che materia con l'ambiente, mentre con **“sistema chiuso”** un sistema in grado di scambiare con l'ambiente solo energia ma non materia: molti dei sistemi ideali che si studiano in fisica sono chiusi (**sistemi dissipativi**), mentre la maggior parte dei sistemi reali, compresi anche piante, animali ed esseri umani, sono aperti, poiché oltre all'energia scambiano materia con l'ambiente (ossigeno, nutrimento, prodotti di rifiuto).

Infine, un sistema che non può scambiare né energia né materia con l'ambiente esterno si dice **“isolato”**: spesso in termodinamica si fa riferimento a sistemi approssimativamente isolati, anche se l'unico sistema realmente isolato è (per definizione) l'Universo nel suo complesso. Non potendo scambiare con l'esterno né materia né energia, per un sistema isolato vale sempre la conservazione dell'energia (**sistemi conservativi o Hamiltoniani**), nel senso che il calore perso da una parte di esso (a maggiore temperatura) deve essere sempre uguale al calore guadagnato da un'altra parte (a minore temperatura).

I Sistemi Termodinamici: un po' di definizioni...

(a) Ogni sistema macroscopico in grado di scambiare materia ed energia con l'ambiente è un *sistema termodinamico*

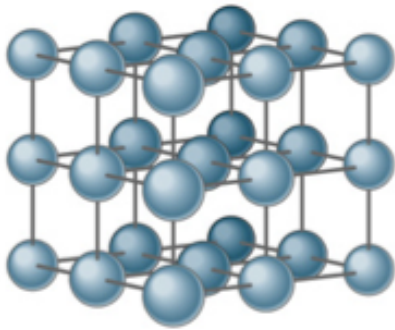


Parametri Termodinamici

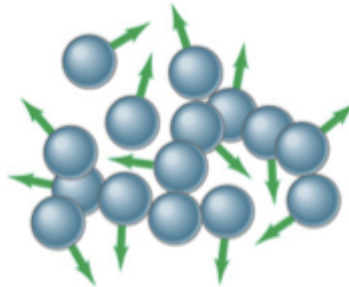
- (b) I *parametri termodinamici* sono quantità macroscopiche misurabili associate al sistema, come la pressione P , il volume V , la temperatura T e il campo magnetico H . Tali quantità sono definite sperimentalmente.
- (c) Uno *stato termodinamico* è specificato da un insieme di valori di tutti i parametri termodinamici necessari per la descrizione del sistema. (ad esempio P, V, T)
- (d) Si ha l'*equilibrio termodinamico* quando lo stato termodinamico non cambia nel tempo.

↑
macroscopico

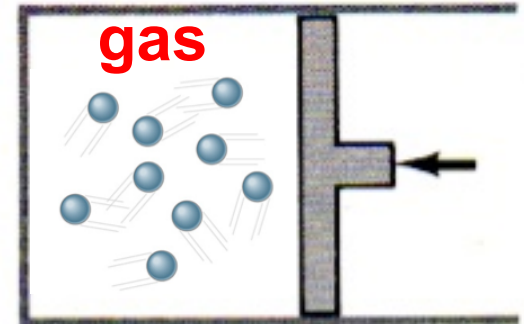
solidi



liquidi



gas



L'Equazione di Stato

- (e) L'*equazione di stato* è una relazione funzionale tra i parametri termodinamici per un sistema all'equilibrio. Se P , V e T sono i parametri termodinamici del sistema, l'equazione di stato assume la forma

$$f(P, V, T) = 0$$

che riduce, da tre a due, il numero di variabili indipendenti del sistema. La funzione f si assume data e concorre alla specificazione del sistema. Si è soliti rappresentare lo stato di un tale sistema tramite un punto nello spazio tridimensionale P - V - T . Quindi, l'equazione di stato definisce una superficie in questo spazio, come mostrato in figura 1.1. Ogni punto che giace su questa superficie rappresenta uno stato di equilibrio. In termodinamica, per stato si intende, salvo diversa indicazione, uno stato di equilibrio.

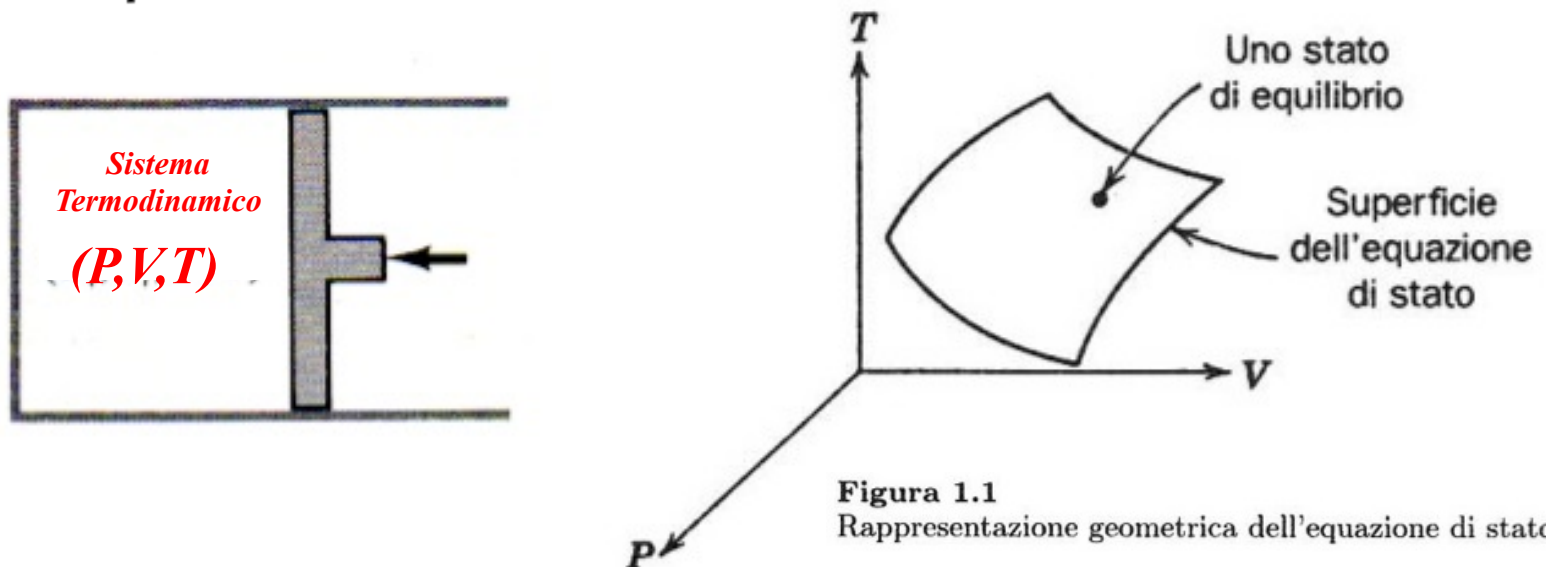


Figura 1.1
Rappresentazione geometrica dell'equazione di stato.

Trasformazioni Termodinamiche

- (f) Una *trasformazione termodinamica* è un cambiamento di stato. Se lo stato iniziale è uno stato di equilibrio, la trasformazione può essere indotta solo da cambiamenti nella condizione esterna al sistema. La trasformazione è *quasistatica* se la condizione esterna cambia così lentamente che ad ogni istante il sistema è approssimativamente in equilibrio. È *reversibile* se, riportando indietro nel tempo la condizione esterna, la trasformazione ripercorre indietro la sua storia. Una trasformazione reversibile è quasistatica, ma il contrario non è necessariamente vero. Per esempio, un gas che si espande liberamente in elementi di volume infinitesimi successivi è soggetto ad una trasformazione quasistatica ma non reversibile.

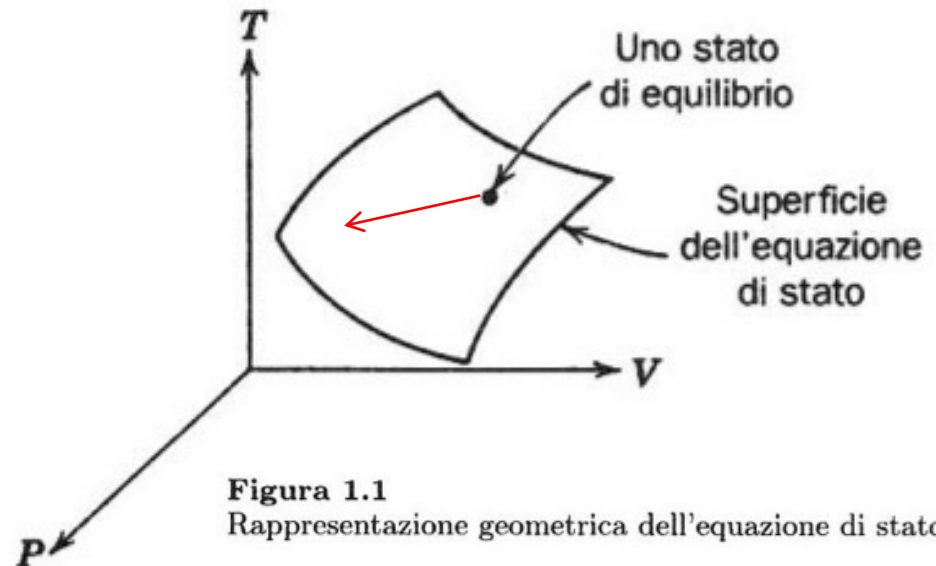
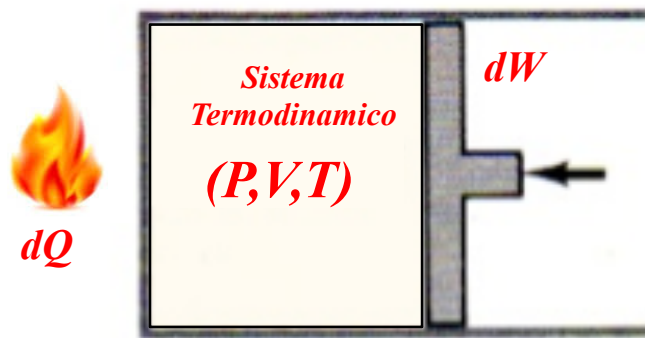
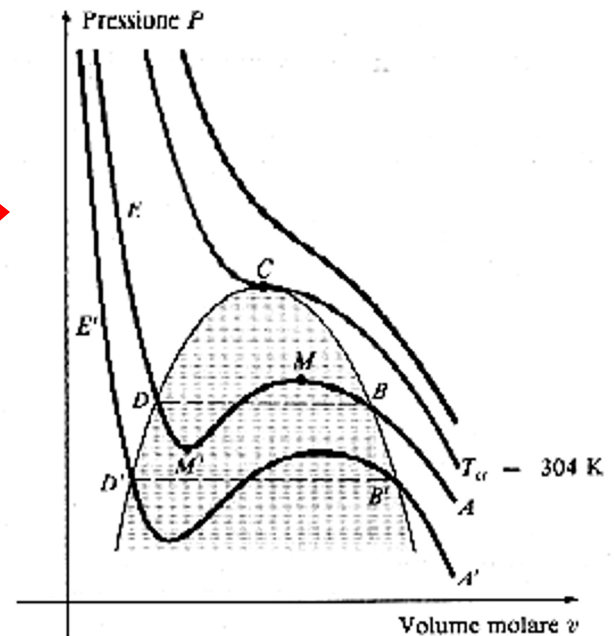
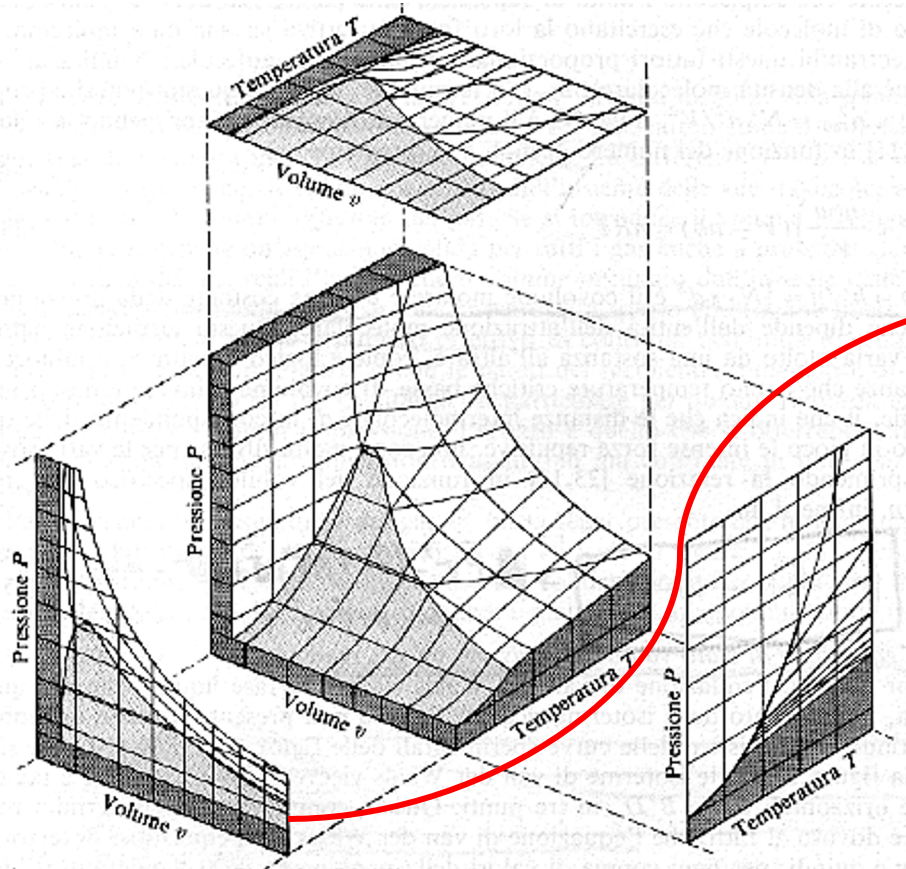


Figura 1.1
Rappresentazione geometrica dell'equazione di stato.

I Diagrammi di Stato

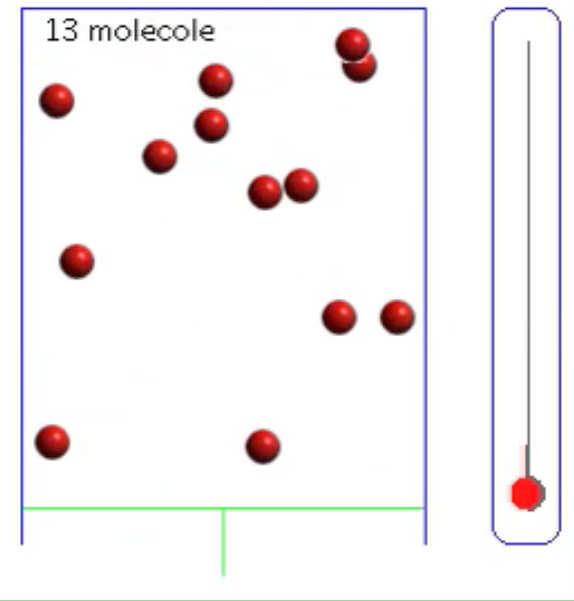
- (g) Il *diagramma* P - V di un sistema è la proiezione sul piano P - V della superficie dell'equazione di stato. Ogni punto del diagramma P - V rappresenta quindi uno stato di equilibrio. Trasformazioni reversibili di tipo specifico danno origine a cammini dotati di nomi specifici come *isoterme*, *adiabatiche*, ecc. Una trasformazione non reversibile non può essere rappresentata in tale maniera.



La Legge di Boyle per i Gas Ideali

Un **gas ideale**, o **gas perfetto**, è un'importante sistema termodinamico idealizzato (tipicamente un sistema chiuso) che si immagina inserito in un **contenitore**, a temperatura e pressione controllate, il cui volume può essere fatto variare per mezzo di un **pistone mobile**.

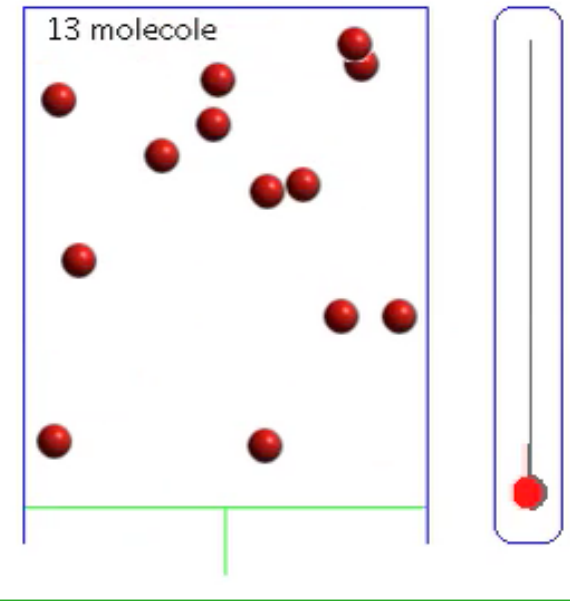
Per essere considerato “**perfetto**” un gas deve soddisfare alcune condizioni: (i) **non deve essere troppo denso** (con pressioni dell'ordine di un'atmosfera circa), (ii) **non deve essere vicino al punto di liquefazione** e soprattutto (iii) al suo interno **si devono trascurare le interazioni intermolecolari**. Di conseguenza, **l'energia interna di un gas perfetto non dipenderà dall'energia potenziale delle molecole che lo costituiscono ma solo dalla loro energia cinetica**.



La Legge di Boyle per i Gas Ideali

Un **gas ideale**, o **gas perfetto**, è un'importante sistema termodinamico idealizzato (tipicamente un sistema chiuso) che si immagina inserito in un **contenitore**, a temperatura e pressione controllate, il cui volume può essere fatto variare per mezzo di un **pistone mobile**.

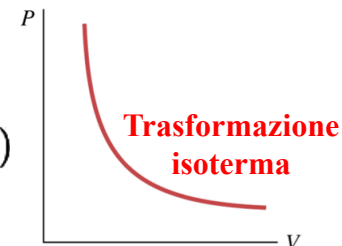
Per essere considerato “**perfetto**” un gas deve soddisfare alcune condizioni: (i) **non deve essere troppo denso** (con pressioni dell'ordine di un'atmosfera circa), (ii) **non deve essere vicino al punto di liquefazione** e soprattutto (iii) al suo interno **si devono trascurare le interazioni intermolecolari**. Di conseguenza, **l'energia interna di un gas perfetto non dipenderà dall'energia potenziale delle molecole che lo costituiscono ma solo dalla loro energia cinetica**.



Sperimentalmente

tutti i gas si comportano in modo universale quando sono sufficientemente diluiti e il gas ideale è l'idealizzazione di questo comportamento limite. I parametri di un gas ideale sono la pressione P , il volume V , la temperatura T e il numero di molecole N . L'equazione di stato è data dalla legge di Boyle:

$$\frac{PV}{N} = \text{costante} \quad (\text{per temperatura costante})$$

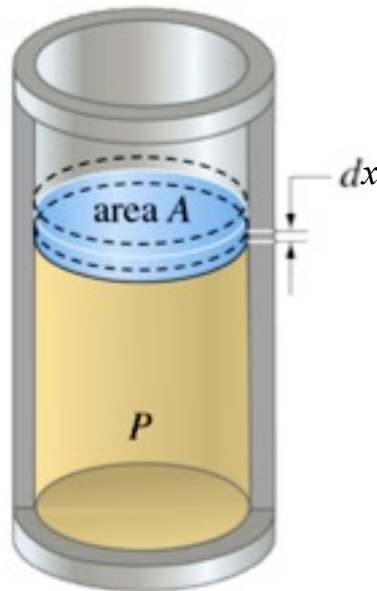


Robert Boyle
(1627-1691)

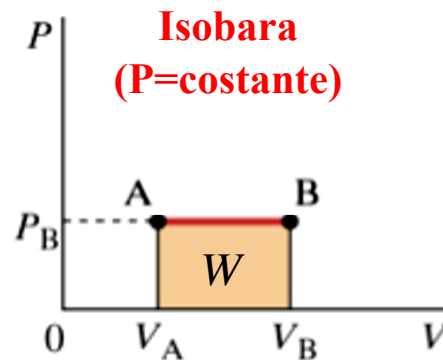
Il valore di questa costante dipende dalla scala di temperatura usata sperimentalmente (di solito la scala Kelvin, o della “temperatura assoluta”).

Espressione del Lavoro in Termodinamica

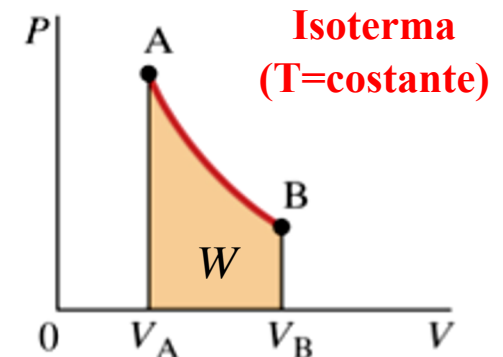
- (h) Il concetto di *lavoro* proviene dalla meccanica. Per esempio, per un sistema che ha come parametri P , V e T , il lavoro dW compiuto da esso in una trasformazione infinitesima nella quale il volume aumenta di dV , è dato da $dW = PdV$ (a P =costante)



$$\left. \begin{aligned} dW &= Fdx \\ P &= \frac{F}{A}, \quad dV = Adx \end{aligned} \right\} dW = PdV$$



$$W = P\Delta V$$



$$W = \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

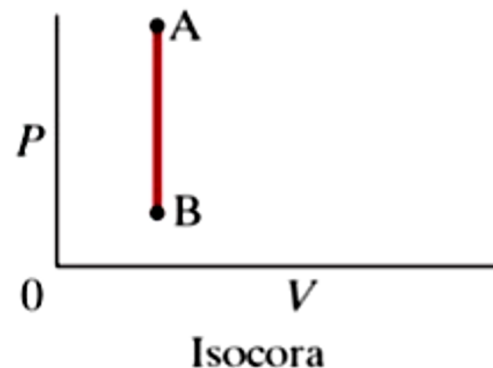
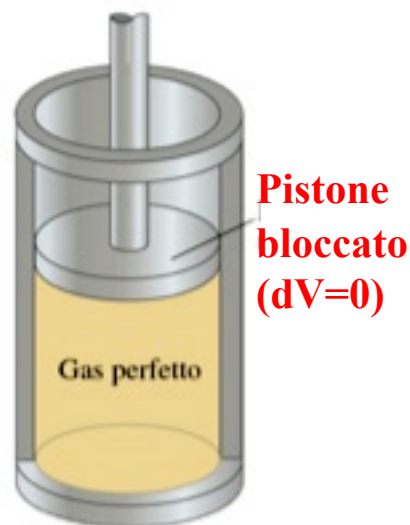
Il lavoro è definito **positivo** ($W > 0$) se è compiuto **dal** sistema, mentre è definito **negativo** ($W < 0$) se è compiuto **sul** sistema.

Il Calore

- (i) Il *calore* è ciò che viene assorbito da un sistema omogeneo se la sua temperatura aumenta mentre non viene compiuto alcun lavoro. Se ΔQ è una piccola quantità di calore assorbito e ΔT è il piccolo cambiamento di temperatura che accompagna l'assorbimento di calore, la *capacità termica* C è definita da

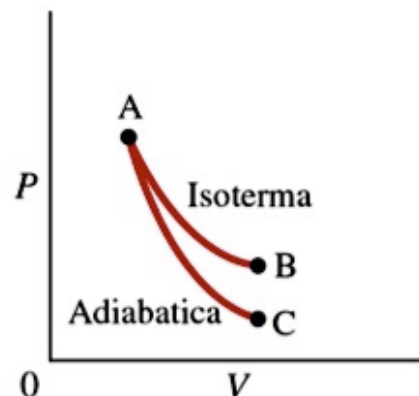
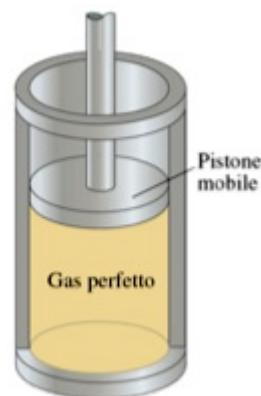
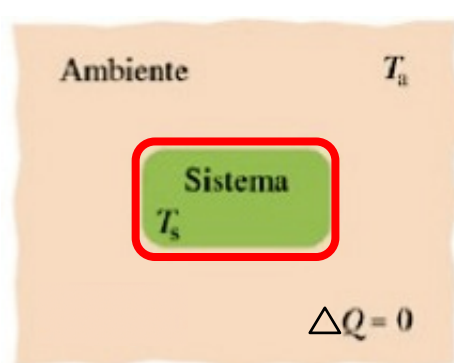
$$\Delta Q = C \Delta T$$

La capacità termica dipende dalla natura dettagliata del sistema e viene fornita come parte della specificazione del sistema. È un fatto sperimentale che, per la stessa ΔT , ΔQ assume valori differenti a seconda di come si riscalda il sistema. Di conseguenza, anche la capacità termica dipende dal modo di riscaldare. Comunemente si considerano le capacità termiche C_V e C_P che corrispondono, rispettivamente, a riscaldare a V costante e a P costante. Le capacità termiche per unità di massa o per mole di sostanza sono chiamate *calori specifici*.



Il Calore

- (j) Un *serbatoio di calore*, o semplicemente *serbatoio*, è un sistema così grande che il guadagno o la perdita di una qualsiasi quantità finita di calore non cambia la sua temperatura.
- (k) Un sistema è *termicamente isolato* se non avviene alcuno scambio di calore tra esso e il mondo esterno. L'isolamento termico si può raggiungere circondando il sistema con una *parete adiabatica*. Qualsiasi trasformazione alla quale il sistema in isolamento termico viene sottoposto, si dice che avviene *adiabaticamente*.



- (l) Una quantità termodinamica si dice *estensiva* se è proporzionale all'ammontare di sostanza contenuta nel sistema in considerazione, mentre si dice *intensiva* se è indipendente da essa. Si è osservato empiricamente che, con un buon grado di approssimazione, le quantità termodinamiche sono o estensive o intensive.

Equazione di Stato dei Gas Perfetti

La “mole” è l’unità di misura fondamentale della quantità di sostanza nel Sistema Internazionale (SI). In generale, il **numero di moli** n , in un dato campione di sostanza pura, è uguale alla massa in grammi divisa per la sua massa molecolare, che è espressa in grammi per mole ed ha lo stesso valore numerico della somma delle masse atomiche degli atomi presenti nelle molecole:

Definizione di “mole”:

È quella quantità di sostanza che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 12 grammi di Carbonio 12

$$n(\text{mol}) = \frac{\text{massa (grammi)}}{\text{massa molecolare (g/mol)}}$$

Tavola Periodica degli Elementi

1 IA Nuovo Originale Metalli alcalini Metalli alcalino terrosi Metalli del blocco d Lantanidi Attinidi Metalli del blocco p Nonmetalli Gas nobili C Solidi Br Liquidi H Gas Tc Artificiali																		18 VIIIA
1 H Idrogeno 1.00794	2 He Elio 4.002602																	2 K Potassio 39.0983
3 Li Litio 6.941	4 Be Berillio 9.012182																	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodio 22.989770	12 Mg Magnesio 24.3050	13 Al Alluminio 26.981538	14 Si Silicio 28.0855	15 P Fosforo 30.973761	16 S Zolfo 32.06	17 Cl Cloro 35.453	18 Ar Argon 39.948											36 Kr Kriptone 83.798
19 K Potassio 39.0983	20 Ca Calcio 40.078	21 Sc Scandio 44.955910	22 Ti Titanio 47.867	23 V Vanadio 50.9415	24 Cr Cromo 51.9961	25 Mn Manganese 54.938048	26 Fe Ferro 55.8457	27 Co Cobalto 58.933200	28 Ni Nichel 58.6934	29 Cu Rame 63.546	30 Zn Zinco 65.409	31 Ga Gallio 69.723	32 Ge Germanio 72.64	33 As Arsenico 74.92160	34 Se Selenio 78.96	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Kriptone 83.798	54 Xe Xeno 131.293
37 Rb Rubidio 85.4678	38 Sr Stronzio 87.62	39 Y Ittrio 88.90585	40 Zr Zirconio 91.224	41 Nb Niobio 92.90638	42 Mo Molibdeno 95.94	43 Tc Tecnezio (98)	44 Ru Rutenio 101.07	45 Rh Rodio 102.90550	46 Pd Palladio 106.42	47 Ag Argento 107.8682	48 Cd Cadmio 112.411	49 In Indio 114.818	50 Sn Stagno 118.710	51 Sb Antimonio 121.760	52 Te Tellurio 127.60	53 I Iodio 126.90447	54 Xe Xeno 131.293	86 Rn Radone (222)
55 Cs Cesio 132.90545	56 Ba Bario 137.327	57 to 71		72 Hf Hafnio 178.49	73 Ta Tantalio 180.9479	74 W Tungsteno 183.84	75 Re Renio 186.207	76 Os Osmio 190.23	77 Ir Iridio 192.217	78 Pt Platino 195.078	79 Au Oro 196.96655	80 Hg Mercurio 200.59	81 Tl Tallio 204.3833	82 Pb Piombo 207.2	83 Bi Bismuto 208.98038	84 Po Polonio (209)	85 At Astatio (210)	86 Rn Radone (222)
87 Fr Francio (223)	88 Ra RADIO (226)	89 to 103		104 Rf Rutherfordio (261)	105 Db Dubnio (262)	106 Sg Seaborgio (266)	107 Bh Bohrio (264)	108 Hs Hassio (269)	109 Mt Meitnerio (268)	110 Ds Darmstadtio (271)	111 Rg Roentgenio (272)	112 Uub Ununbio (285)	113 Uut Ununtrio (284)	114 Uuq Ununquadio (289)	115 Uup Ununpentio (288)	116 Uuh Ununhexio (292)	117 Uus Ununseptio (294)	118 Uuo Ununoctio (294)

Equazione di Stato dei Gas Perfetti

La “mole” è l’unità di misura fondamentale della quantità di sostanza nel Sistema Internazionale (SI). In generale, il **numero di moli** n , in un dato campione di sostanza pura, è uguale alla massa in grammi divisa per la sua massa molecolare, che è espressa in grammi per mole ed ha lo stesso valore numerico della somma delle masse atomiche degli atomi presenti nelle molecole:

Definizione di “mole:”:

È quella quantità di sostanza che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 12 grammi di Carbonio 12

$$\longrightarrow n(\text{mol}) = \frac{\text{massa (grammi)}}{\text{massa molecolare (g/mol)}}$$

Quindi, ad esempio, il numero di moli in 132 g di anidride carbonica CO_2 (sapendo che 1 *mol* di CO_2 ha una massa di $[12+(2 \cdot 16)]=44$ g) sarà:

$$n = \frac{132\text{g}}{44\text{g/mol}} = 3.0\text{mol}$$

Utilizzando il concetto di numero di moli possiamo scrivere **l’equazione di stato dei gas perfetti** nella sua forma più nota esplicitando il coefficiente di proporzionalità:

$$PV = nRT$$

dove n è appunto il numero di moli ed R è la cosiddetta **costante universale dei gas**. Il suo valore è sperimentalmente uguale per tutti i gas e pari, nel Sistema Internazionale, a:

$$R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

Il Numero di Avogadro

L'evidenza sperimentale che la costante dei gas R sia uguale per tutti i tipi di gas si traduce nel fatto, molto importante, che **volumi uguali di gas, alla stessa pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole**: questa proprietà fu ipotizzata per la prima volta nel 1811 dallo scienziato italiano **Amedeo Avogadro**, il quale la ricavò considerando che (1) dall'equazione di stato dei gas perfetti, se R è universale, si deduce che due gas con lo stesso numero n di moli (ed uguale P e T) hanno lo stesso volume, e anche che (2) dalla definizione di mole si ricava che il numero di molecole in una mole deve essere lo stesso per tutti i gas.



Amedeo Avogadro
(1776-1856)

In suo onore, il numero di molecole (o di atomi) in una mole viene detto appunto “**numero di Avogadro**”, indicato con N_A , anche se egli non riuscì a determinarne con precisione il valore. Solo nel XX secolo si riuscì a farlo e oggi il **valore comunemente accettato** del numero di Avogadro è:

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \quad [molecole/mole]$$

Inoltre, poichè il numero totale N di molecole di un gas è evidentemente uguale al numero n di moli moltiplicato per il numero di Avogadro N_A , cioè $N = nN_A$, possiamo **riscrivere la legge dei gas perfetti** in termini del numero di molecole presenti nel gas:

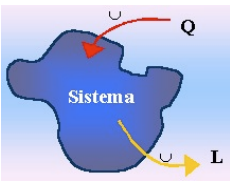
$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT \rightarrow PV = NkT$$

dove si è introdotta la celebre **costante di Boltzmann** k (dal nome del fisico austriaco *Ludwig Boltzmann*), pari a:

$$k = R/N_A = [8.314 \text{ J}/(mol \cdot K)]/[6.02 \cdot 10^{23} /mol] = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)



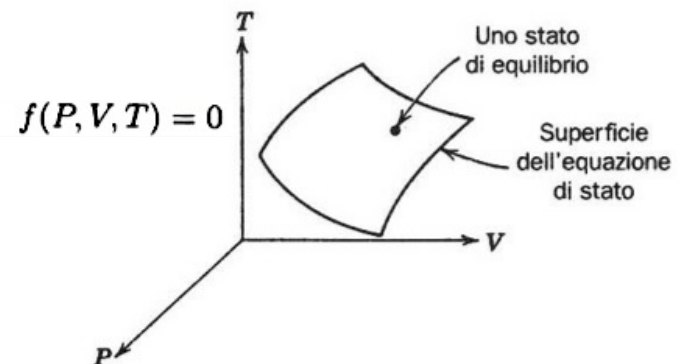
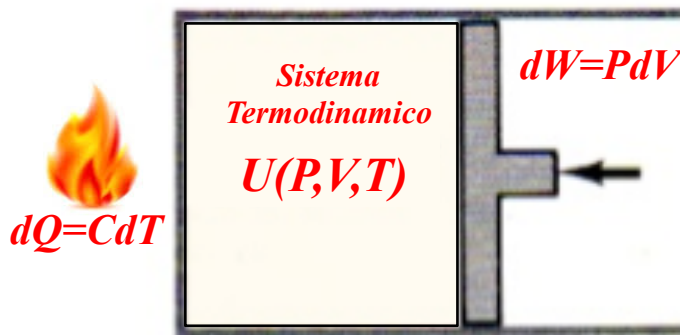
La Prima Legge della Termodinamica

In una trasformazione termodinamica *arbitraria*, sia ΔQ la quantità netta di calore assorbita dal sistema e ΔW il lavoro compiuto dal sistema. La prima legge della termodinamica afferma che la quantità ΔU , definita da

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad (1.1)$$

è la stessa per tutte le trasformazioni che vanno da un dato stato iniziale a un dato stato finale.

Ciò definisce in modo automatico una funzione di stato U , chiamata energia interna, il cui valore, per qualsiasi stato, può essere ricavato come segue. Si scelga, come riferimento, uno stato fissato arbitrariamente. Allora l'energia interna di qualsiasi stato è $\Delta Q - \Delta W$ in *tutte* le trasformazioni che vanno dallo stato di riferimento allo stato in questione. Essa è definita soltanto a meno di una costante additiva. Empiricamente si osserva che U è una quantità estensiva. Ciò segue dalla proprietà di saturazione delle forze molecolari, cioè, l'energia di una sostanza raddoppia se si raddoppia la sua massa.



Applicazioni della Prima Legge

Come applicazione della prima legge, consideriamo i seguenti esempi.

- (a) *Analisi dell'esperimento di Joule sull'espansione libera di un gas ideale.* L'esperimento in questione riguarda l'espansione libera nel vuoto di un gas ideale. Le situazioni iniziale e finale sono illustrate in figura 1.3.

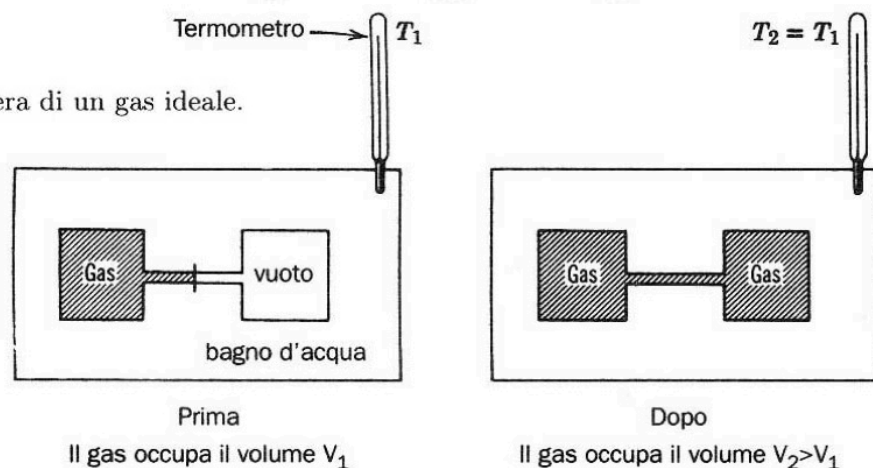
Risultato sperimentale. $T_1 = T_2$

Deduzioni. $\Delta W = 0$, dal fatto che il gas non compie lavoro su ciò che lo circonda.

$\Delta Q = 0$, dal fatto che $\Delta T = 0$. Dalla prima legge consegue che $\Delta U = 0$.

Figura 1.3

Esperimento di Joule sull'espansione libera di un gas ideale.

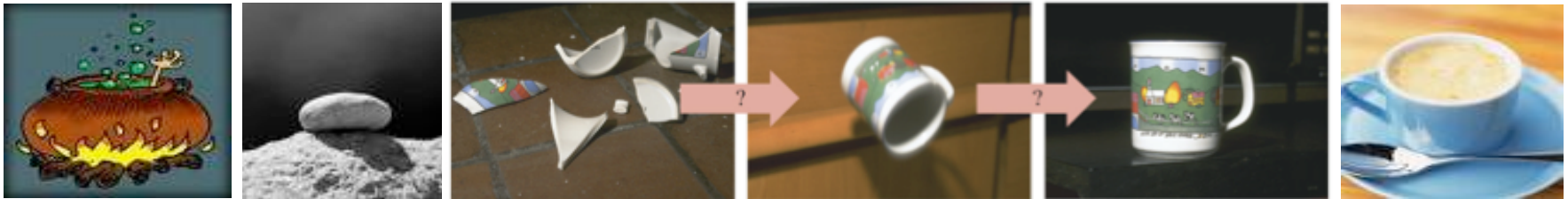


Così due stati con la stessa temperatura, ma volumi differenti, hanno la stessa energia interna. Dato che la temperatura e il volume si possono assumere come parametri indipendenti e siccome U è una funzione di stato, concludiamo che, per un gas ideale, U è una funzione della sola temperatura. Si potevano raggiungere tali conclusioni anche teoricamente, senza fare riferimento ad un esperimento specifico, con l'aiuto della seconda legge della termodinamica.

La Seconda Legge della Termodinamica

Più in generale, la *prima legge della termodinamica* mette sullo stesso piano calore e lavoro e stabilisce che l'energia totale (meccanica + termica) di un sistema isolato si conserva durante qualsiasi trasformazione di stato. Essa **non spiega** però come mai in natura si osservino, ad esempio, solo trasformazioni **spontanee** in cui **il lavoro si trasforma in calore**, e quest'ultimo **fluisce dagli oggetti più caldi a quelli più freddi**, mentre non si osservano mai i fenomeni opposti (nel qual caso l'energia totale continuerebbe ancora comunque a conservarsi).

Esistono moltissimi esempi in natura di trasformazioni che **avvengono solo in verso temporale** ma mai nel verso opposto: *perché quando mettiamo una pentola sul fuoco il calore passa dal fuoco alla pentola e non viceversa? perché un sasso che cade a terra dall'alto si riscalda a causa dell'urto col terreno, ma un sasso che si trova già a terra, se riscaldato, non si solleva? Perché i vasi di vetro si rompono in mille pezzi, mentre i mille pezzi di vetro non si ricompongono mai spontaneamente a formare un vaso? Perché se mettete il caffè nel latte e mescolate ottenete un caffelatte, ma se mescolate un caffelatte non otterrete mai spontaneamente la separazione tra latte e caffè?*



In tutti questi esempi, la prima legge della termodinamica non sarebbe violata da nessuna delle trasformazioni inverse (che, a livello microscopico, sono assolutamente compatibili con le equazioni del moto deterministiche delle singole molecole, che non cambiano invertendo il segno della variabile t), ma esse non avvengono comunque perché in tal caso **sarebbe violata un'altra, seconda e fondamentale, legge della termodinamica**, formulata dai fisici nella seconda metà dell'Ottocento.

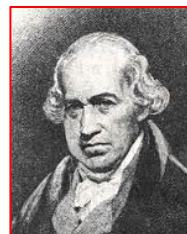
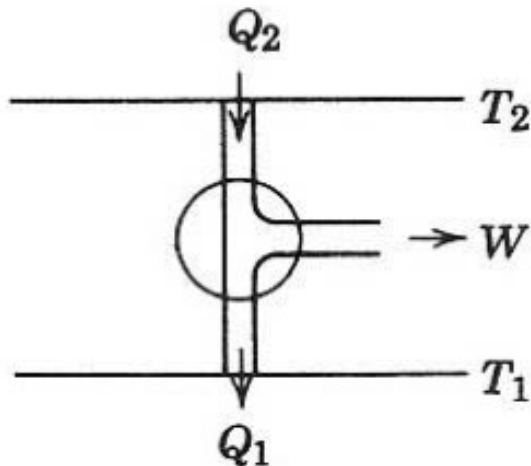
La Seconda Legge della Termodinamica

Il fondamento sperimentale della seconda legge è legato alla scoperta delle limitazioni intrinseche delle cosiddette “**macchine termiche**”, inventate nella seconda metà del Settecento nel tentativo, assolutamente non banale, di **trasformare calore in lavoro** (mentre il processo contrario avviene spontaneamente, ad esempio nei fenomeni che coinvolgono l'attrito).

Definizione di macchina termica:

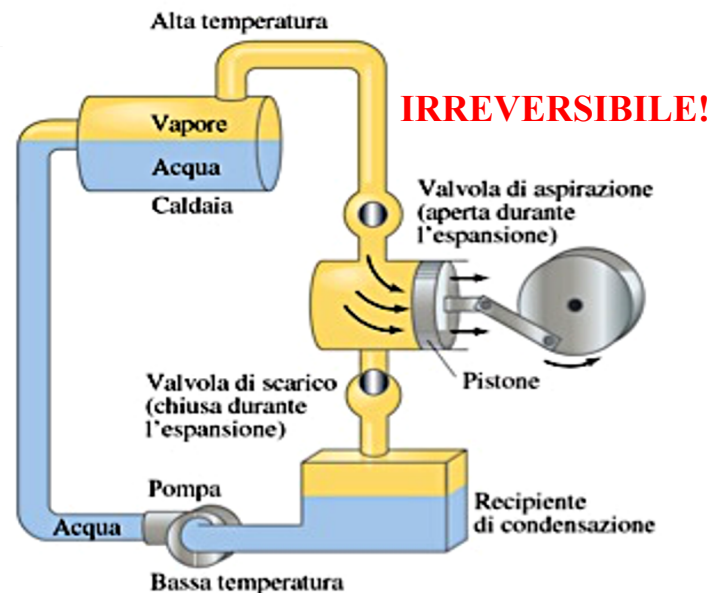
Innanzitutto definiamo *macchina* un sistema termodinamico che possa sottoporsi ad una trasformazione ciclica (cioè una trasformazione in cui lo stato finale è uguale allo stato iniziale); un siffatto sistema compie le seguenti operazioni, e soltanto queste:

- (a) assorbe una quantità di calore $Q_2 > 0$ dal serbatoio T_2 ;
- (b) riversa una quantità di calore $Q_1 > 0$ nel serbatoio T_1 , con $T_1 < T_2$;
- (c) compie un certo lavoro $W > 0$.



James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769



La Macchina di Carnot (1824)

Una macchina che fa tutte le cose richieste dalla definizione in modo reversibile, viene chiamata *macchina di Carnot*. Una macchina di Carnot è costituita da una qualsiasi sostanza che subisca la trasformazione ciclica illustrata nel diagramma P - V della figura 1.4, in cui ab è un'isoterma alla temperatura T_2 , durante la quale il sistema assorbe il calore Q_2 ; bc è un'adiabatica; cd è un'isoterma alla temperatura T_1 , con $T_1 < T_2$, durante la quale il sistema emette il calore Q_1 ; da è un'adiabatica. Tale macchina può essere rappresentata schematicamente come nella parte inferiore della figura 1.4. Secondo la prima legge, il lavoro compiuto dal sistema nell'arco di un ciclo è

$$W = Q_2 - Q_1$$

siccome $\Delta U = 0$ in ogni trasformazione ciclica. L'efficienza della macchina è definita come

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (\text{rendimento})$$

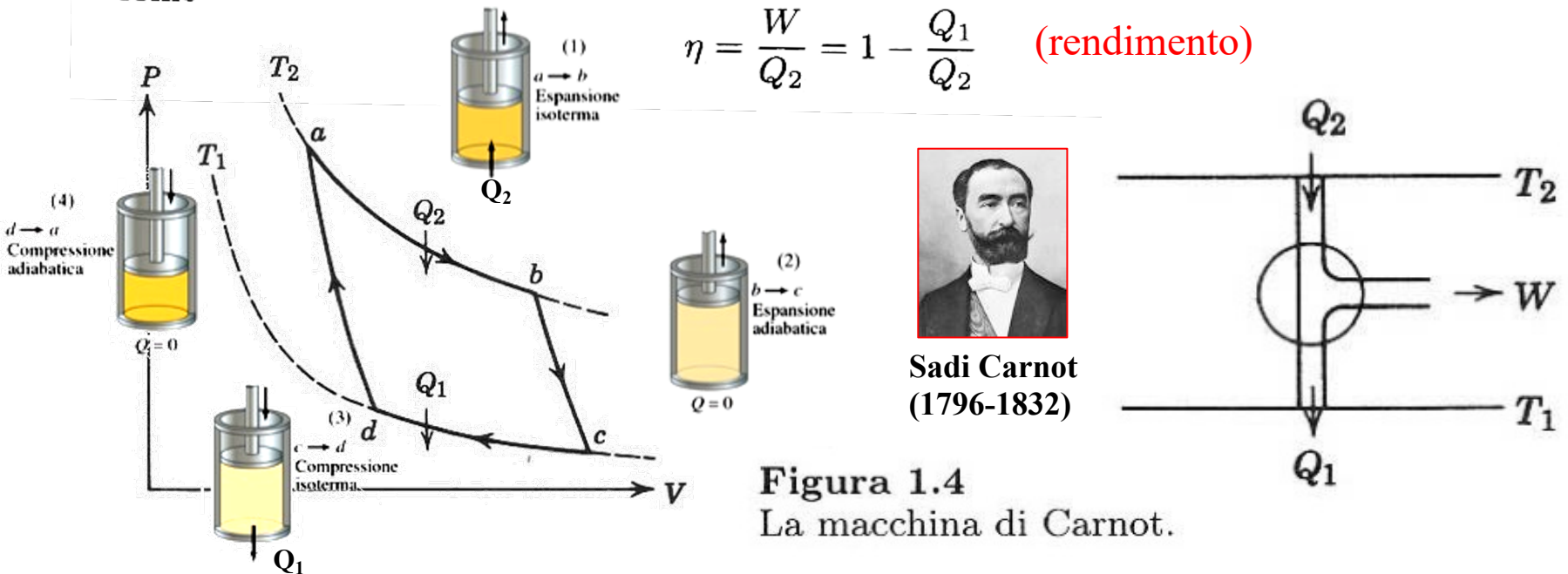


Figura 1.4
La macchina di Carnot.

Il Teorema di Carnot

L'importanza della macchina di Carnot sta nel seguente teorema.

TEOREMA DI CARNOT

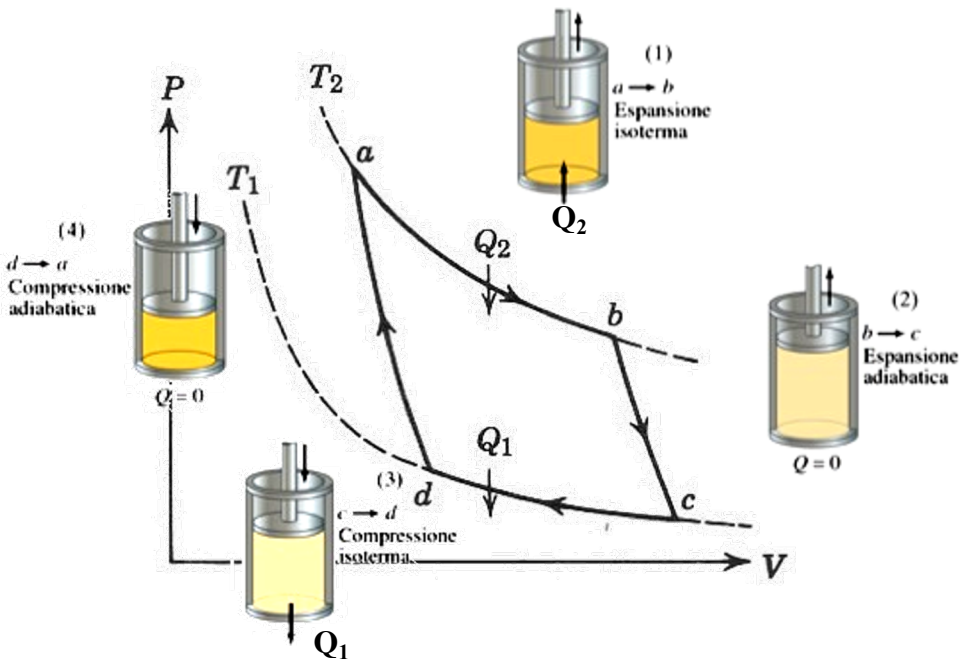
Nessuna macchina che opera tra due date temperature è più efficiente della macchina di Carnot.

COROLLARIO

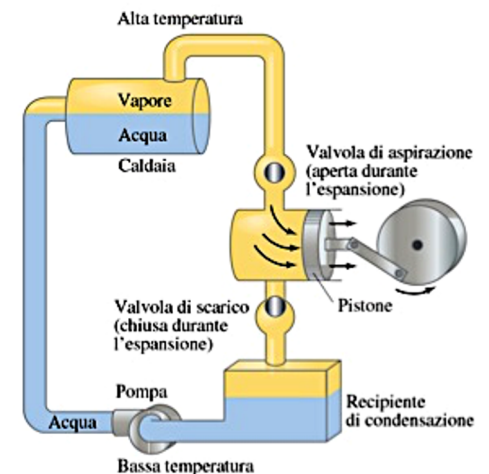
Tutte le macchine di Carnot che operano tra due date temperature hanno la medesima efficienza (ovvero il medesimo rendimento).

Per una macchina di Carnot vale infatti: $\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

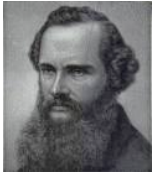
Quindi: $\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} \geq \eta_{reale} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$



**Macchina reale
(a vapore)**



I due enunciati della Seconda Legge



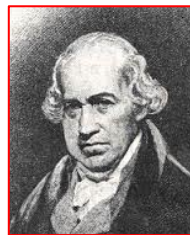
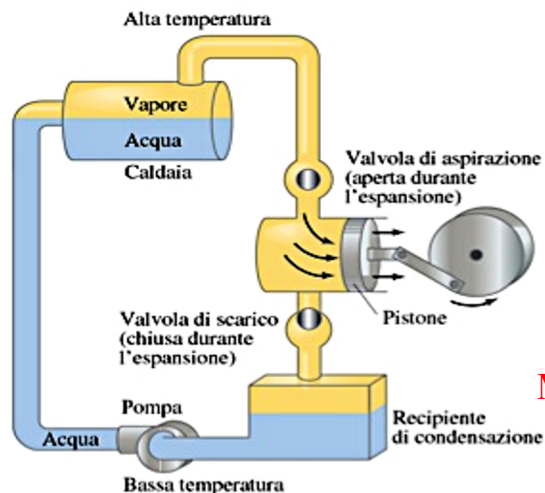
Enunciato di Kelvin. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un dato serbatoio termico e di convertirla interamente in lavoro.

(1851)



Enunciato di Clausius. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un serbatoio più freddo e di trasferirla in un serbatoio più caldo.

(1850)



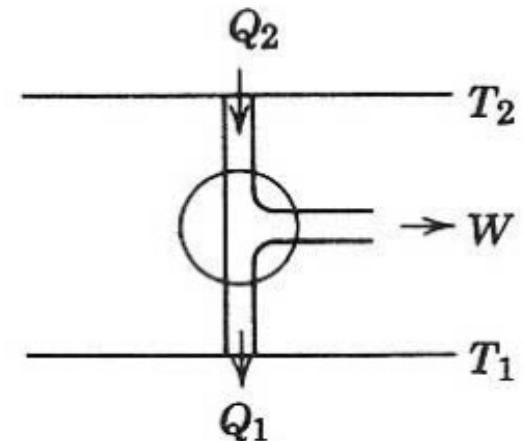
James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769



Sadi Carnot
(1796-1832)

Macchina ideale
1824



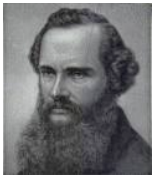
Rendimento: $\eta_{reale} \leq \eta_{ideale}$ **sempre < 1 !!!**

I due enunciati della Seconda Legge



Enunciato di Clausius. Non esiste trasformazione termodinamica il cui solo effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un serbatoio più freddo e di trasferirla in un serbatoio più caldo. (1850)

I DUE ENUNCIATI SONO EQUIVALENTI!

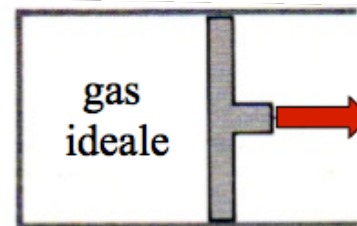


Enunciato di Kelvin. Non esiste trasformazione termodinamica il cui solo effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un dato serbatoio termico e di convertirla interamente in lavoro. (1851)

In ambedue gli enunciati la parola chiave è “solo”. Per illustrare questo punto è sufficiente un esempio. Se un gas ideale si è espanso reversibilmente e isotermicamente, il gas ha compiuto del lavoro. Dato che in questo processo $\Delta U = 0$, il lavoro compiuto è uguale al calore assorbito dal gas durante l'espansione, quindi una certa quantità di calore è stata convertita interamente in lavoro. Questo non è, comunque, il solo effetto della trasformazione, poiché il gas occupa un volume più ampio nello stato finale. Questo processo è consentito dalla seconda legge.

Trasformazione isoterma reversibile:

$$\Delta U = Q - W = 0 \rightarrow Q = W$$



L'Entropia

La formulazione più nota della seconda legge della termodinamica non ha però a che fare esplicitamente con le macchine termiche, bensì con una grandezza fisica molto importante ed affascinante, la cosiddetta **entropia**.

Il concetto di entropia fu introdotto da **Clausius** nel **1864**. Dato un sistema ad una certa temperatura, volume, pressione ed energia interna, esso avrà anche un dato valore dell'**entropia S**, che è anch'essa una **funzione di stato** del sistema e che rappresenta una misura della sua *incapacità* di compiere lavoro utile.



Rudolf Clausius
(1822-1888)

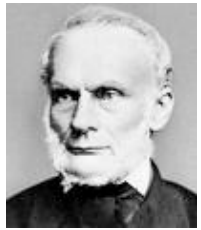
Come mostreremo tra poco, secondo Clausius il secondo principio della termodinamica può essere riformulato affermando che **l'entropia di un sistema isolato non solo non si conserva (come l'energia, la quantità di moto, etc...) ma addirittura cresce sempre**, cioè si ha sempre $\Delta S > 0$ (solo nelle trasformazioni ideali si può avere, al limite, $\Delta S = 0$).



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Sarà però **Ludwig Boltzmann** il primo a capire, diversi anni più tardi, che la ragione microscopica di questo fenomeno risiede nel fatto che **l'entropia può essere considerata una misura del grado di disordine di un sistema**. Il motivo per cui il calore fluisce dai corpi più caldi a quelli più freddi, per cui è facile trasformare lavoro (energia ordinata) in calore (energia disordinata) ma non viceversa, per cui i vasi rotti non si ricompongono da soli o per cui il latte e il caffè, una volta mescolati, non si separano mai spontaneamente, è legato esclusivamente ad una evidenza statistica: al fatto che **il disordine è molto (ma molto!) più probabile dell'ordine**. Dunque in natura avvengono spontaneamente solo processi che fanno aumentare il disordine di un sistema, cioè ne fanno aumentare l'entropia. Ma procediamo con ordine...

Il Teorema di Clausius



TEOREMA DI CLAUSIUS

In *ogni* trasformazione ciclica, durante la quale la temperatura è definita, vale la seguente uguaglianza:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

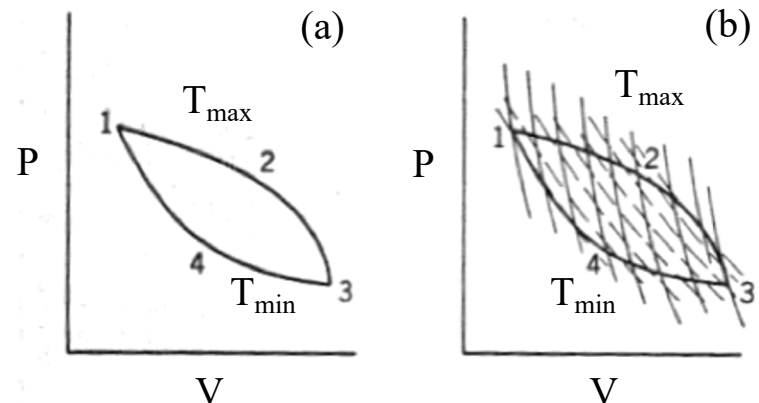
dove l'integrale è calcolato su un ciclo della trasformazione. Se la trasformazione è reversibile, allora vale l'uguaglianza.

Dimostrazione - Per dimostrare il suo teorema Clausius partì ancora una volta dal **ciclo di Carnot**, per il quale è possibile scrivere (considerando il calore ceduto Q_1 con il suo vero segno, cioè negativo):

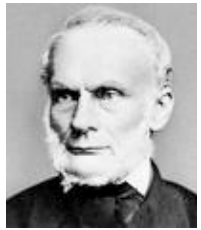
$$\eta_c = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \rightarrow -\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Dunque se si considerano due processi isotermici aventi luogo tra le stesse adiabatiche, la somma algebrica delle due quantità Q/T relative a ognuno di essi è nulla.

Adesso immaginiamo di suddividere il ciclo di una macchina di Carnot **reversibile** (a) operante tra due temperature $T_{\max}$ e $T_{\min}$ in un numero infinito di cicli di Carnot di larghezza infinitesima (b). I **segmenti isotermici infinitesimi** che così si ottengono tra una adiabatica e la successiva formano una linea spezzata chiusa, che al limite tende a identificarsi con il percorso del ciclo reversibile.



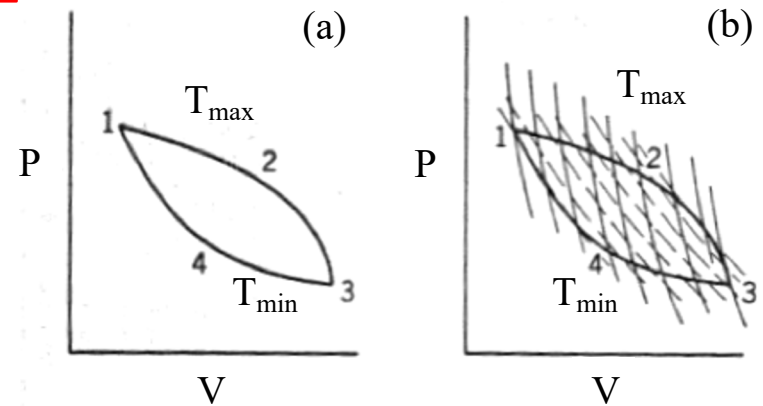
Il Teorema di Clausius



Detta T_i la temperatura dell' i -esimo segmento is termico infinitesimo e dQ_i (positivo o negativo) il calore in esso trasferito, non avendosi nei processi adiabatici nessun trasferimento di calore, se si fa la somma dei rapporti dQ_i / T_i relativi a tutti i segmenti is termici del **ciclo completo reversibile** e si passa al limite si ottiene il seguente risultato notevole:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Poichè, come sappiamo, il rendimento di una macchina irreversibile è sempre **minore** di quello di una macchina ideale di Carnot operante tra le stesse temperature, è facile ripetere il ragionamento appena fatto approssimando ancora una volta il ciclo, adesso irreversibile, con dei cicli infinitesimi di Carnot operanti tra $T_{\max}$ e $T_{\min}$.

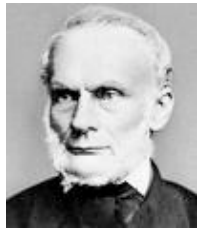


Se stavolta indichiamo con dQ_i gli effettivi trasferimenti infinitesimi irreversibili di calore, essendo ogni ciclo irreversibile sempre **meno efficiente** del corrispondente ciclo reversibile, possiamo scrivere la relazione l'integrale di linea sull'intero **ciclo irreversibile** come:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

il che dimostra per intero il Teorema di Clausius.

Il Teorema di Clausius



COROLLARIO

Per una trasformazione reversibile, l'integrale

$$\int \frac{dQ}{T}$$

è indipendente dal cammino della trasformazione e dipende soltanto dagli stati iniziale e finale.

Dimostrazione. Sia A lo stato iniziale e B lo stato finale. Indichiamo con I e II due cammini arbitrari e reversibili che connettono A con B e sia II' il cammino inverso di II . Il teorema di Clausius implica che

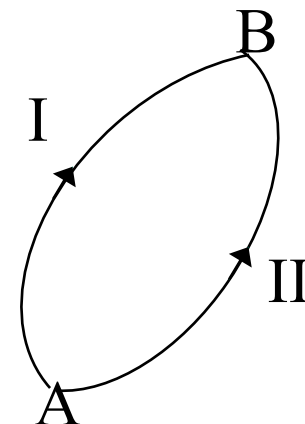
$$\int_I \frac{dQ}{T} + \int_{II'} \frac{dQ}{T} = 0$$

Ma

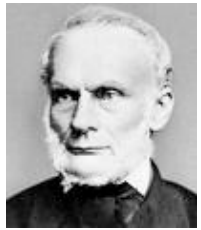
$$\int_{II'} \frac{dQ}{T} = - \int_{II} \frac{dQ}{T}$$

Quindi

$$\int_I \frac{dQ}{T} = \int_{II} \frac{dQ}{T}$$



Definizione di Entropia



Questo corollario ci consente di definire una funzione di stato, l'entropia S , che è definita come segue. Si scelga uno stato arbitrario fisso O come riferimento. L'entropia $S(A)$, per ogni stato A , è definita come

$$S(A) \equiv \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

in cui il cammino di integrazione è un qualsiasi cammino reversibile congiungente O con A . In tal modo l'entropia è definita solo a meno di una costante additiva. In ogni caso, è completamente definita la differenza di entropia tra due stati:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A)$$

in cui il cammino di integrazione è un qualsiasi cammino reversibile congiungente B con A . Da questa formula segue che, in ogni trasformazione infinitesima *reversibile*, la variazione di S è data da

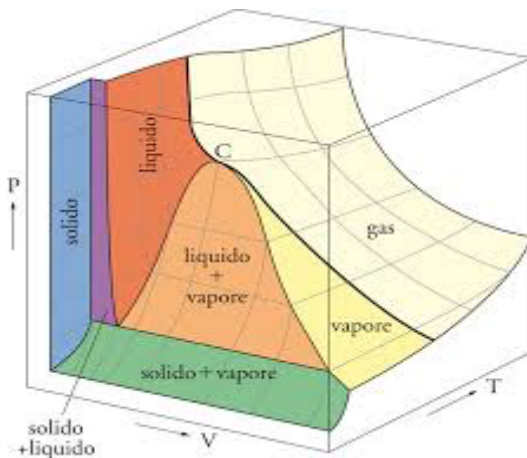
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

che è un differenziale esatto.

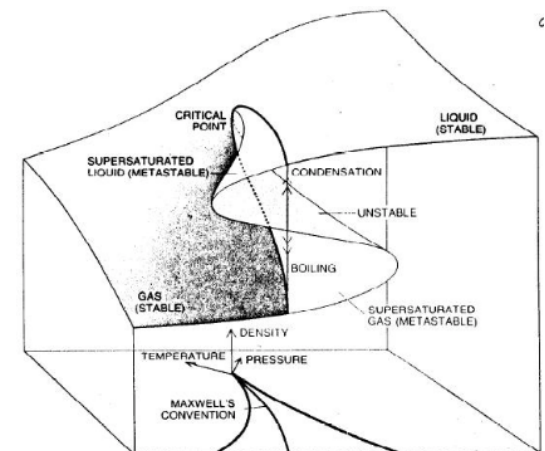
La Terza Legge della Termodinamica

La seconda legge della termodinamica permette di definire l'entropia di una sostanza a meno di una costante additiva. La definizione di entropia dipende dall'esistenza di una trasformazione reversibile che connette lo stato di riferimento arbitrario O allo stato A che si sta considerando. Tale trasformazione reversibile esiste sempre se O e A giacciono entrambe sullo stesso foglio della superficie definita dall'equazione di stato. Se consideriamo due sostanze, o fasi metastabili di una stessa sostanza, la superficie dell'equazione di stato può essere formata da più fogli disgiunti. In tali casi, il tipo di trasformazione reversibile che abbiamo menzionato può non esistere. Quindi la seconda legge non determina in modo univoco la differenza di entropia tra due stati A e B , se A si riferisce ad una sostanza e B ad un'altra. Per determinarla, nel 1905 Nernst formulò una regola che da allora viene chiamata la *terza legge della termodinamica*. Essa afferma che:

L'entropia di un sistema allo zero assoluto è una costante universale, la quale si può assumere uguale a zero.



$$S(A) \equiv \int_O^A \frac{dQ}{T}$$



La Terza Legge della Termodinamica

La seconda legge della termodinamica permette di definire l'entropia di una sostanza a meno di una costante additiva. La definizione di entropia dipende dall'esistenza di una trasformazione reversibile che connette lo stato di riferimento arbitrario O allo stato A che si sta considerando. Tale trasformazione reversibile esiste sempre se O e A giacciono entrambe sullo stesso foglio della superficie definita dall'equazione di stato. Se consideriamo due sostanze, o fasi metastabili di una stessa sostanza, la superficie dell'equazione di stato può essere formata da più fogli disgiunti. In tali casi, il tipo di trasformazione reversibile che abbiamo menzionato può non esistere. Quindi la seconda legge non determina in modo univoco la differenza di entropia tra due stati A e B , se A si riferisce ad una sostanza e B ad un'altra. Per determinarla, nel 1905 Nernst formulò una regola che da allora viene chiamata *la terza legge della termodinamica*. Essa afferma che:

L'entropia di un sistema allo zero assoluto è una costante universale, la quale si può assumere uguale a zero.

La generalità di tale assunzione sta nel fatto che (a) si riferisce a qualsiasi sistema, e che (b) essa afferma che $S = 0$ a $T = 0$, senza fare riferimento ai valori di qualsiasi altro parametro di cui S può essere funzione. È ovvio che la terza legge rende unica l'entropia di qualsiasi stato di ogni sistema.

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

Proprietà dell'Entropia

(a) Per un'arbitraria trasformazione,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A)$$

Vale l'uguaglianza se la trasformazione è reversibile.

Dimostrazione. Siano rispettivamente R e I un qualsiasi cammino reversibile ed un qualsiasi cammino irreversibile che connettono A e B , come mostrato in figura 1.7. Per il cammino R l'asserto è vero, grazie alla definizione di S . Consideriamo ora la trasformazione ciclica formata da I più l'inverso di R . Per il teorema di Clausius abbiamo

$$\int_I \frac{dQ}{T} - \int_R \frac{dQ}{T} \leq 0$$

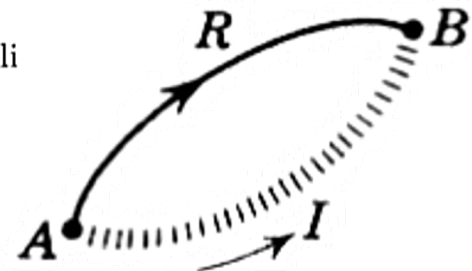
ovvero

$$\int_I \frac{dQ}{T} \leq \int_R \frac{dQ}{T} \equiv S(B) - S(A)$$

■

Figura 1.7

Cammino reversibile R e cammino irreversibile I che connettono gli stati A e B .



Proprietà dell'Entropia

(b) L'entropia di un sistema termicamente isolato non decresce mai.

Dimostrazione. Un sistema termicamente isolato non può scambiare calore col mondo esterno. Quindi $dQ = 0$ per qualsiasi trasformazione. Per la precedente proprietà abbiamo immediatamente

$$\int_I \frac{dQ}{T} \leq \int_R \frac{dQ}{T} \equiv S(B) - S(A) \longrightarrow S(B) - S(A) \geq 0$$

L'uguaglianza vale se la trasformazione è reversibile. ■