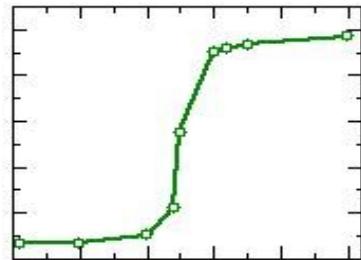
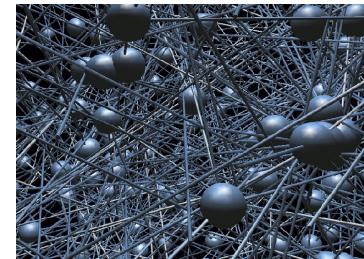


Parte 1: Introduzione alla nuova Scienza della Complessità

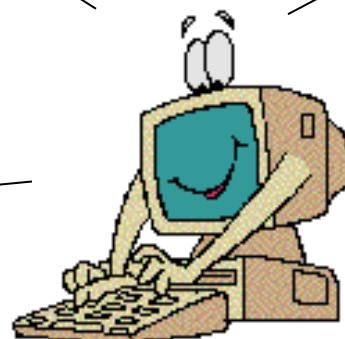
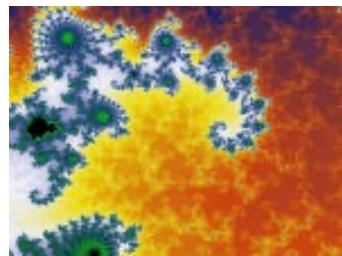
Non linearità e Soglie Critiche



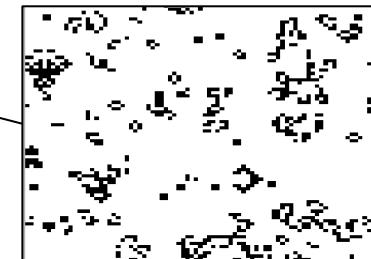
Reti Small World e Scale Free



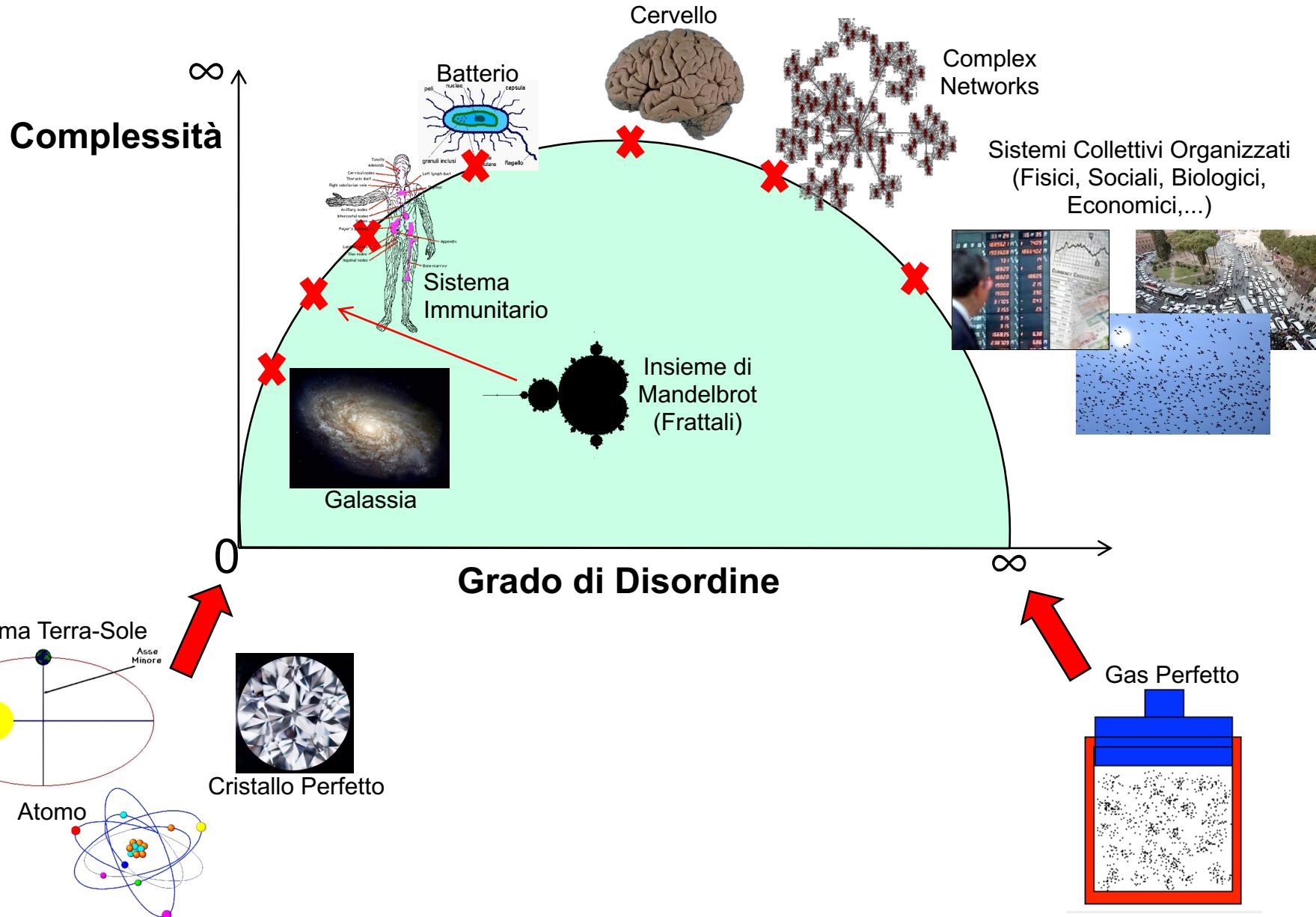
Autosimilarità e Frattali



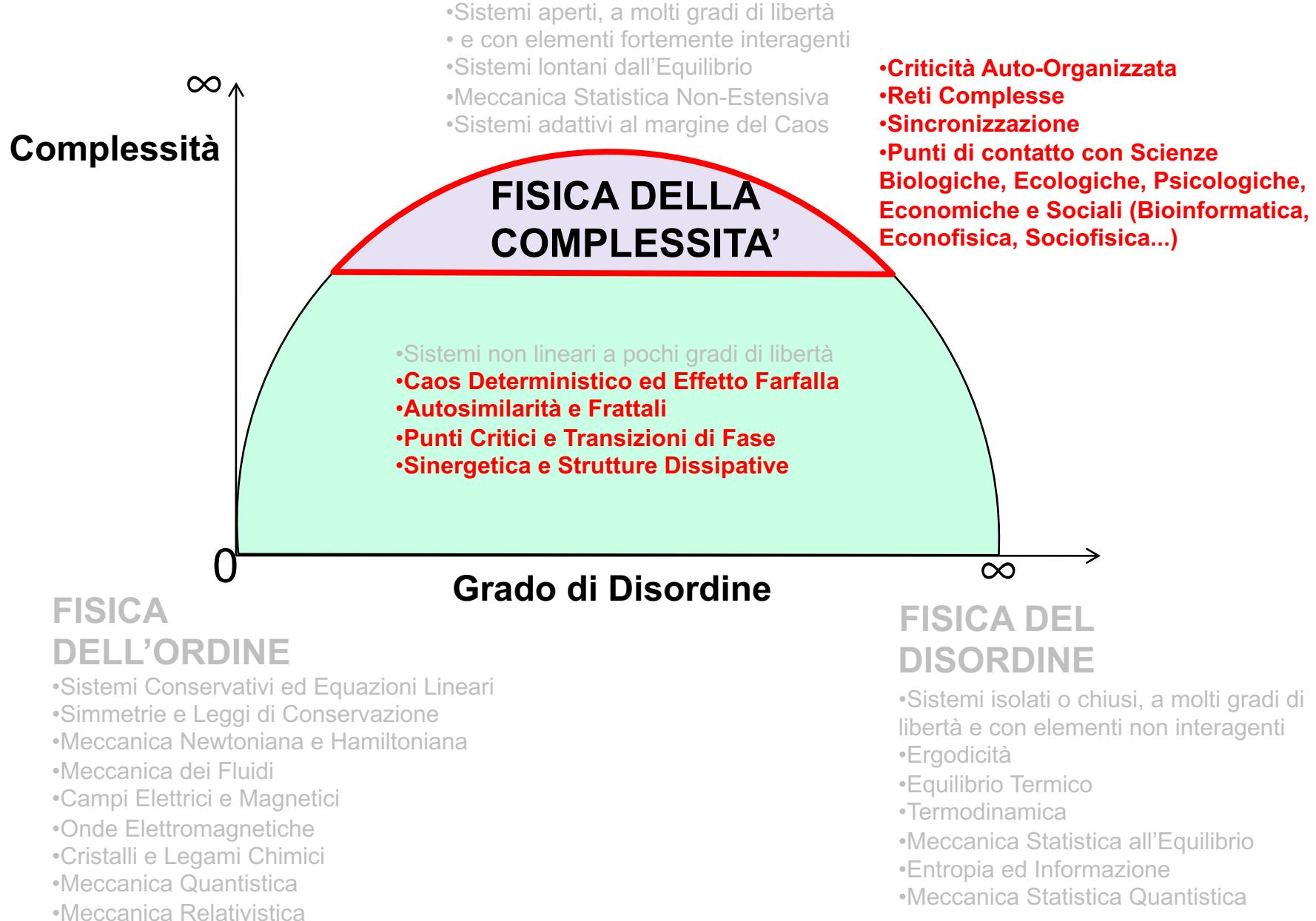
Fenomeni Emergenti e Auto-Organizzazione at the Edge of Chaos



Parte 1: Introduzione alla nuova Scienza della 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

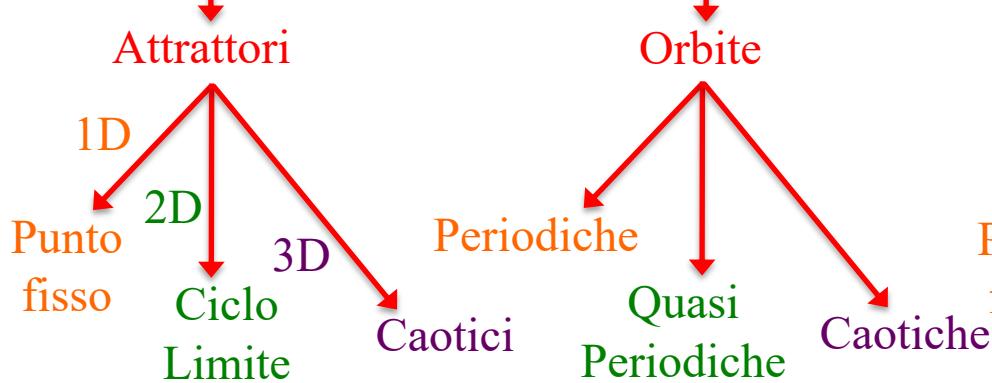


Attrattori

Flussi Hamiltoniani



Orbite



Sistemi dinamici discreti (Mappe)

$$x_{n+1} = f(x_n)$$



Mappe Dissipative

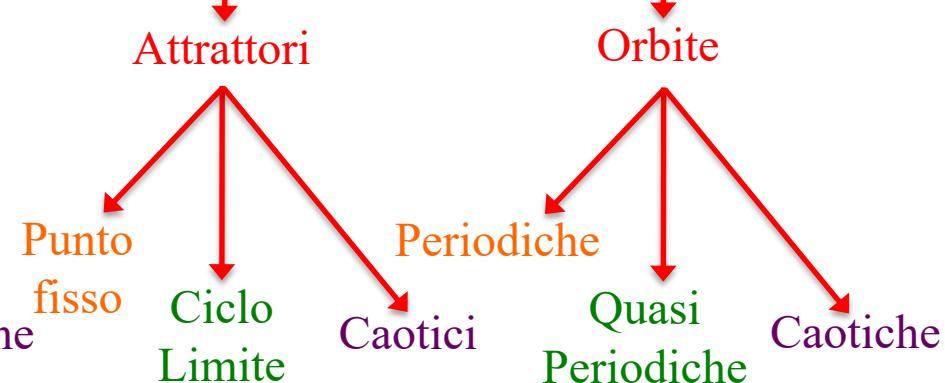


Attrattori

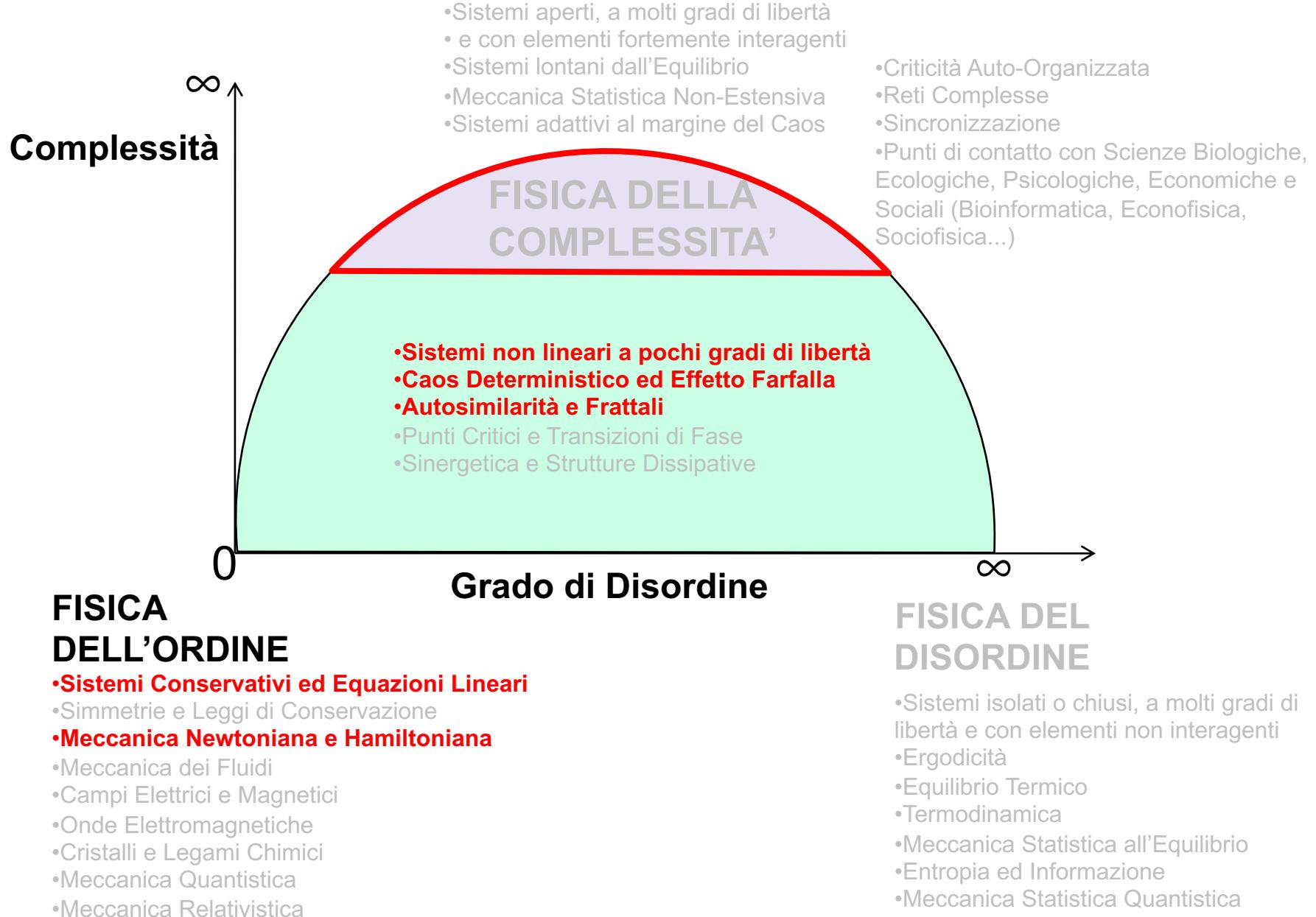
Mappe Conservative (area-preserving)



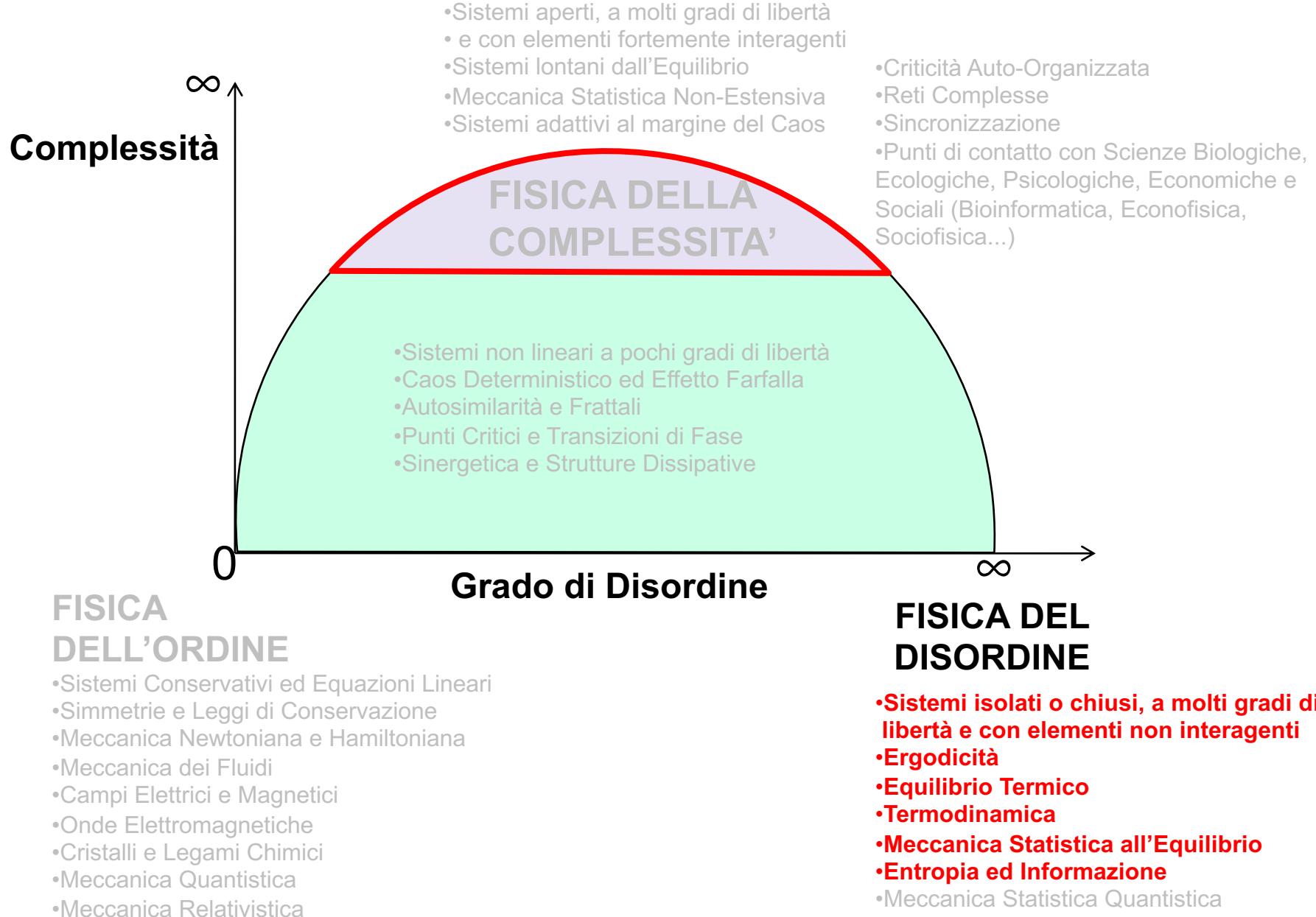
Orbite



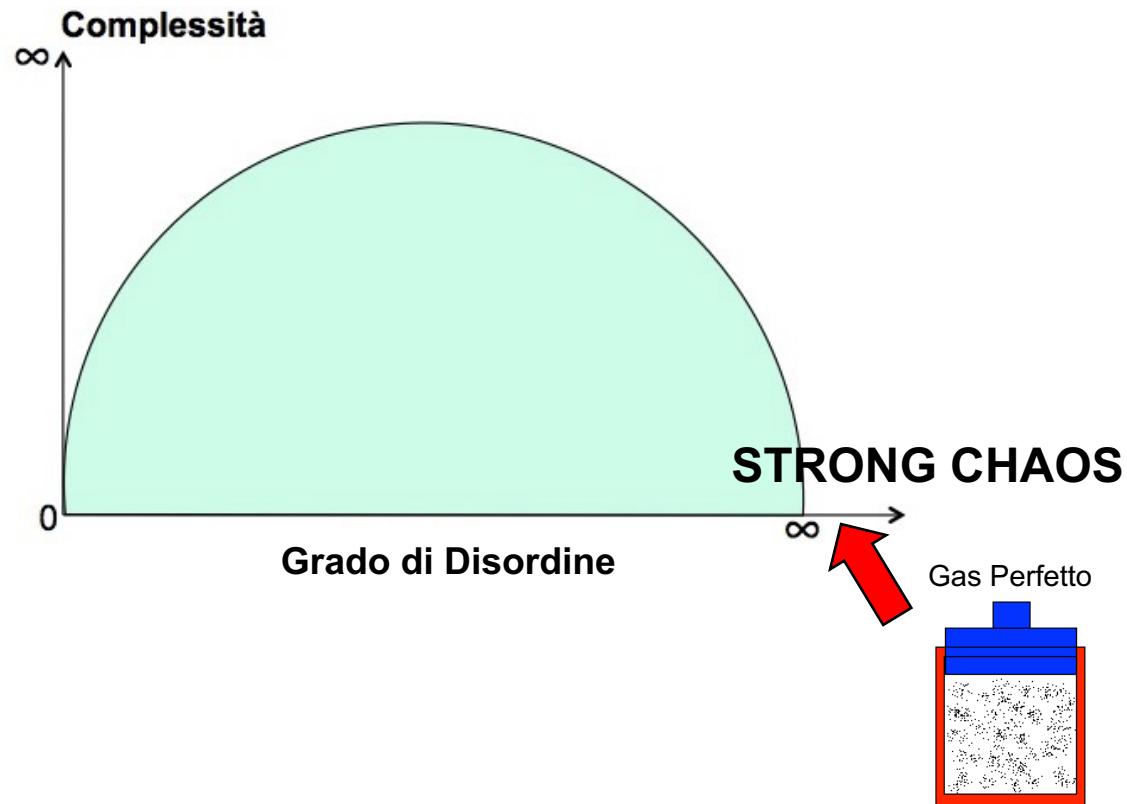
Parte 2: Sistemi Dinamici a pochi gradi di libertà



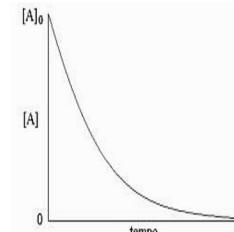
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



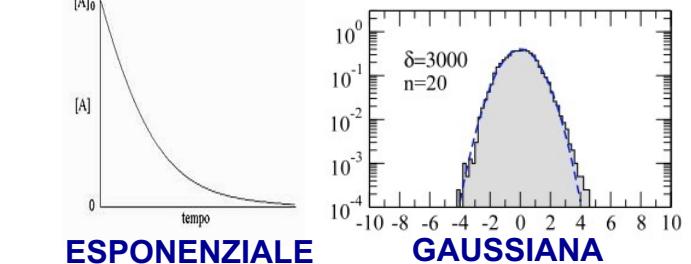
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



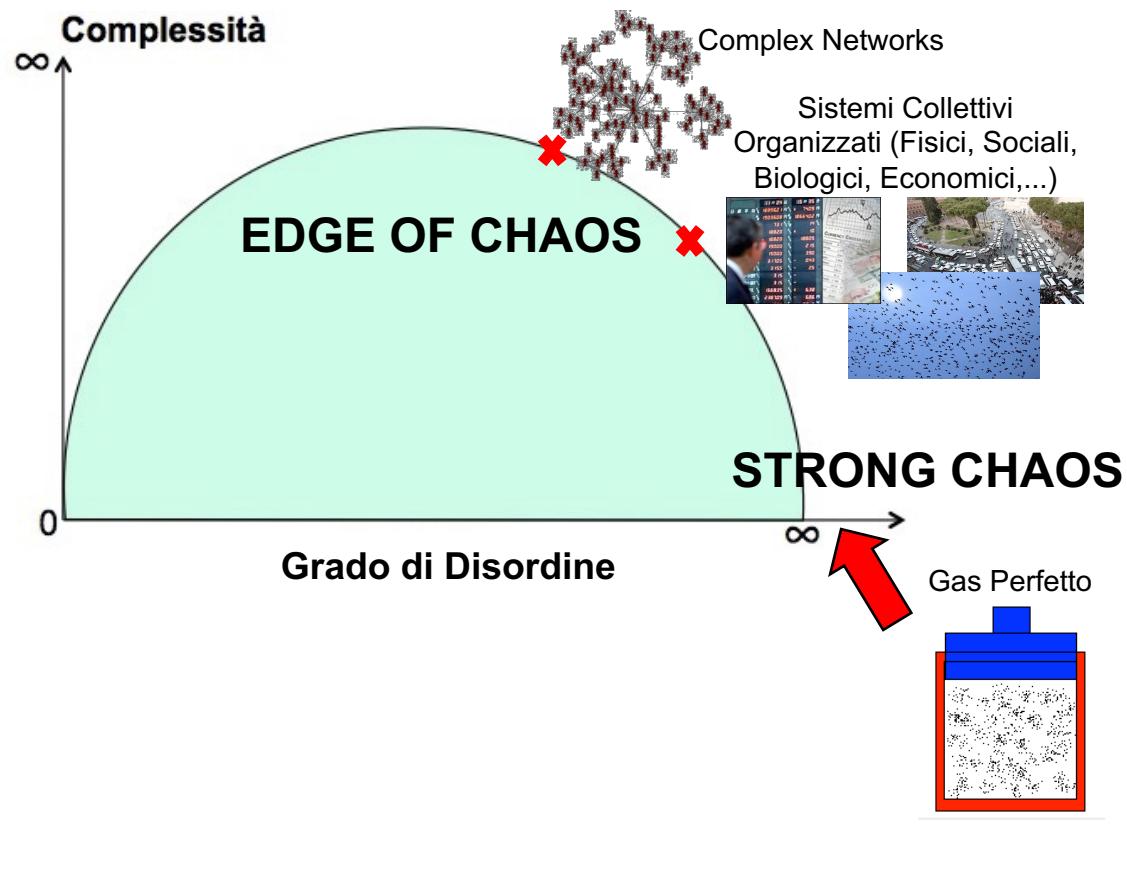
ESPOENZIALE



GAUSSIANA

Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

- Sistemi aperti, a molti gradi di libertà e con elementi fortemente interagenti
- Sistemi lontani dall'Equilibrio
- Meccanica Statistica Non-Estensiva
- Sistemi adattivi al margine del Caos



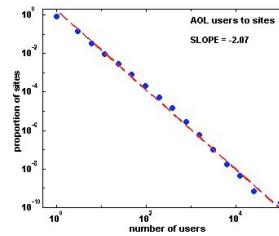
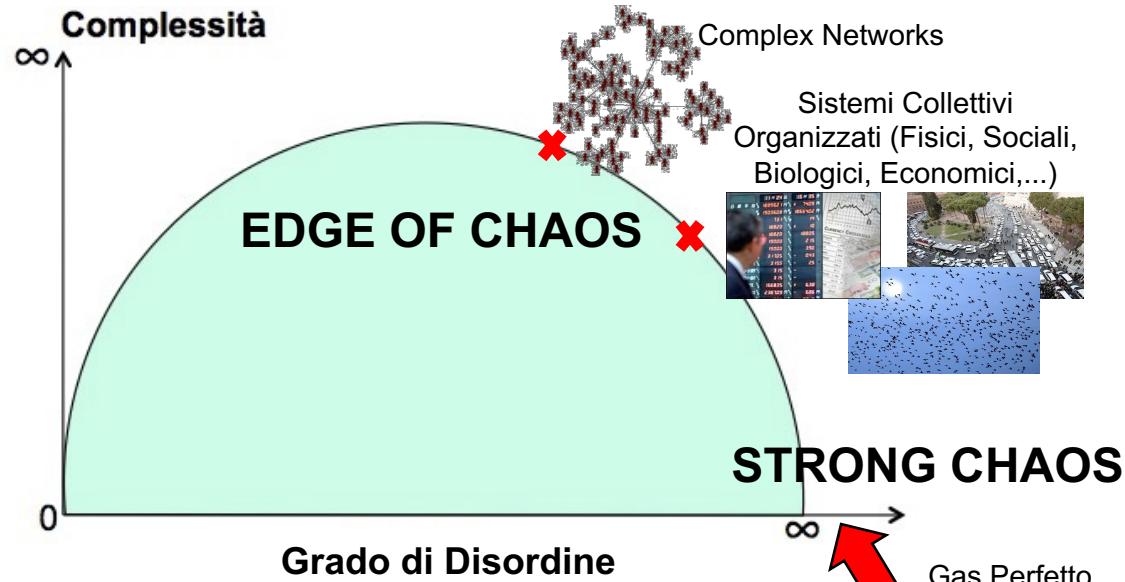
Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



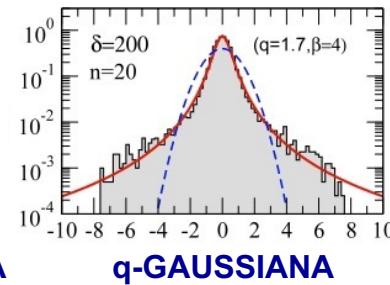
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



Meccanica Statistica
Generalizzata
di Tsallis



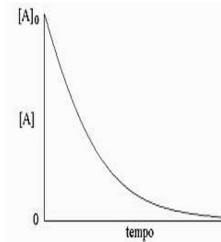
LEGGE DI POTENZA



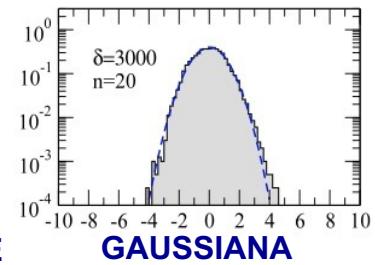
q-GAUSSIANA



Meccanica Statistica di
Boltzmann-Gibbs



ESPOENZIALE



GAUSSIANA

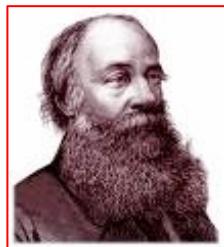
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

Introduzione alla Meccanica Statistica

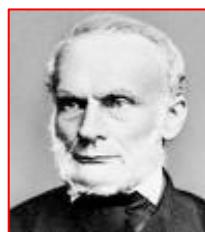
«La termodinamica ha molti padri ma pochi principi»



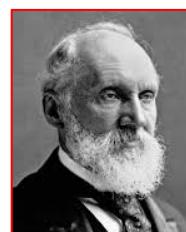
S.Carnot



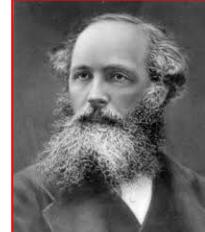
J.Joule



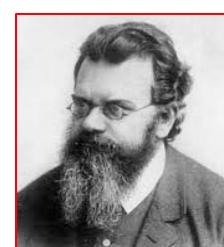
R.Clausius



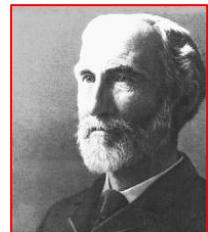
L.Kelvin



J.C.Maxwell



L.Boltzmann



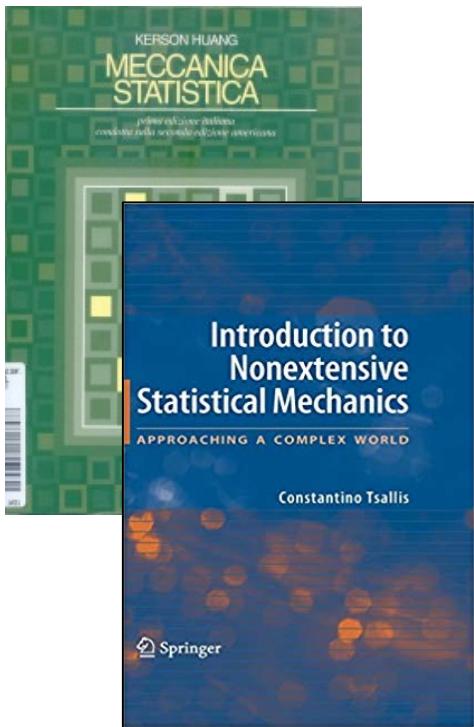
J.W.Gibbs

Necessità di usare la Meccanica Statistica

La maggior parte dei sistemi presenti 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 supercondutività).

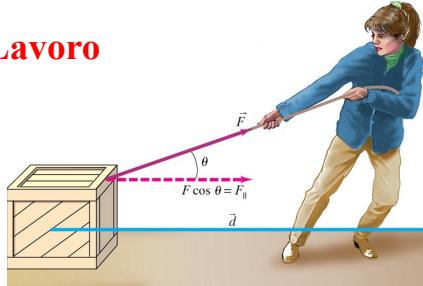


Richiami di Termodinamica

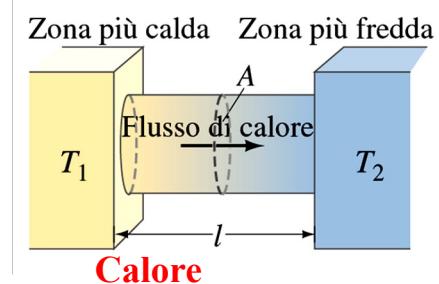
La Termodinamica

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



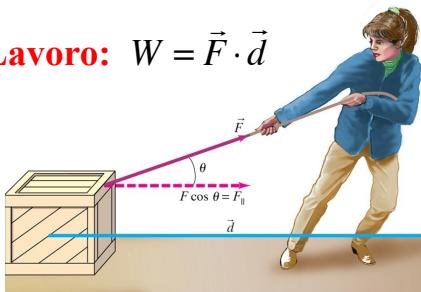
Qual è la differenza tra lavoro e calore?



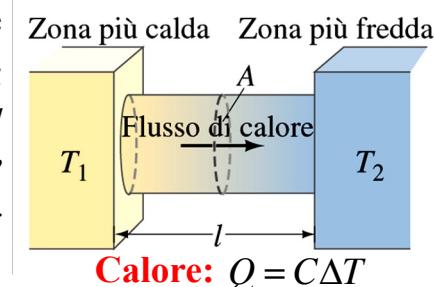
La Termodinamica

Termodinamica è il nome che viene dato allo studio di tutti quei **processi che coinvolgono un 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**".

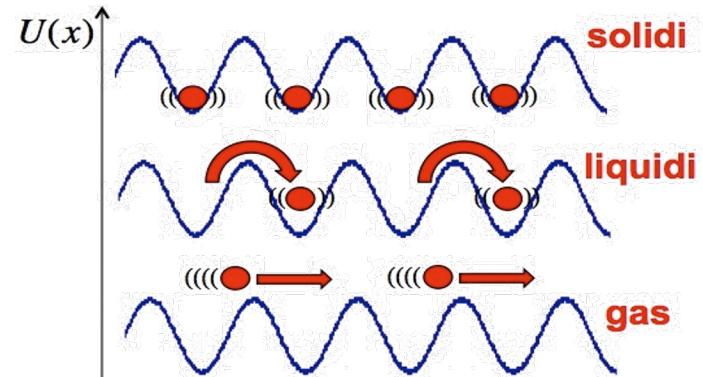
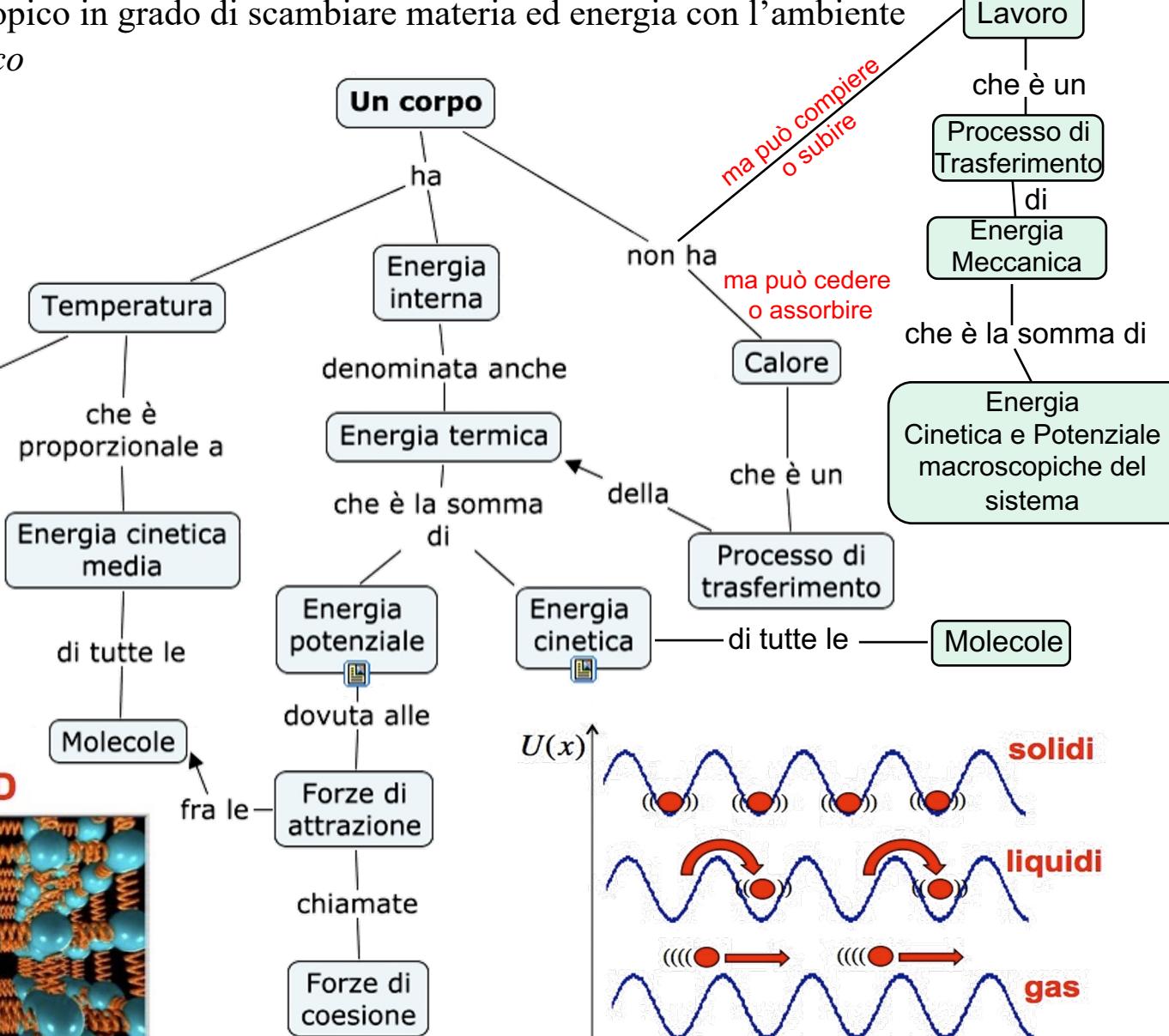
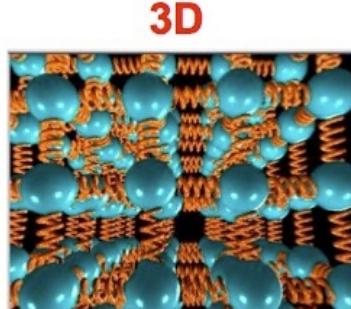
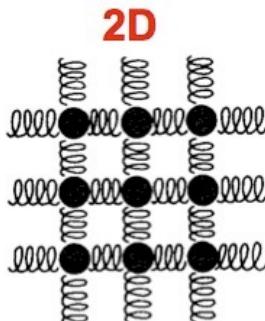
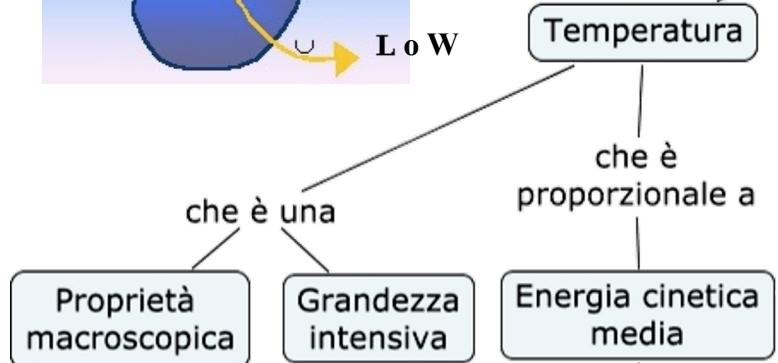
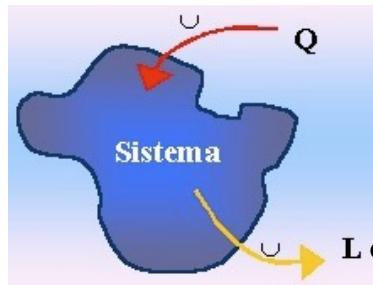


Con "**sistema aperto**" si intende un sistema in grado di scambiare sia energia che materia con l'ambiente, mentre con "**sistema chiuso**" un sistema in grado di scambiare con l'ambiente solo energia ma non materia: molti dei sistemi ideali che si studiano in fisica sono chiusi (**sistemi dissipativi**), 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*

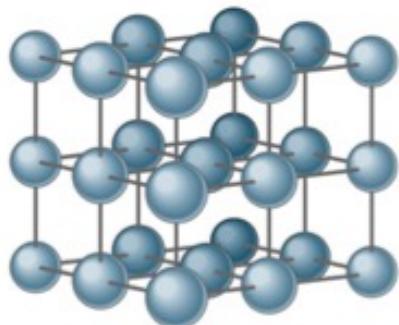


Parametri Termodinamici (proprietà emergenti)

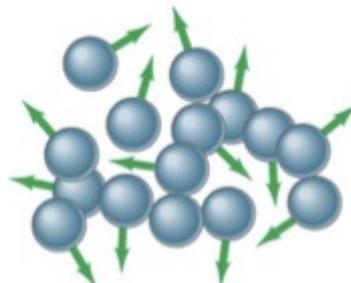
- (b) I *parametri termodinamici* sono quantità macroscopiche misurabili associate al sistema, come la pressione P , il volume V , la temperatura T e il campo magnetico H . Tali quantità sono definite sperimentalmente.
- (c) Uno *stato termodinamico* è specificato da un insieme di valori di tutti i parametri 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

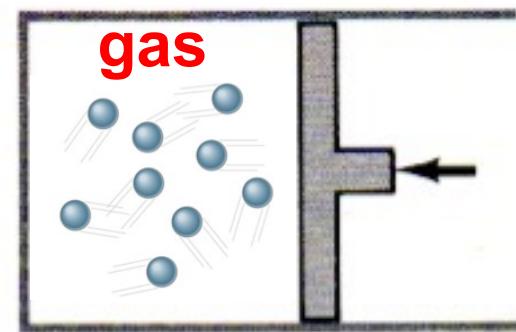
solidi



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.

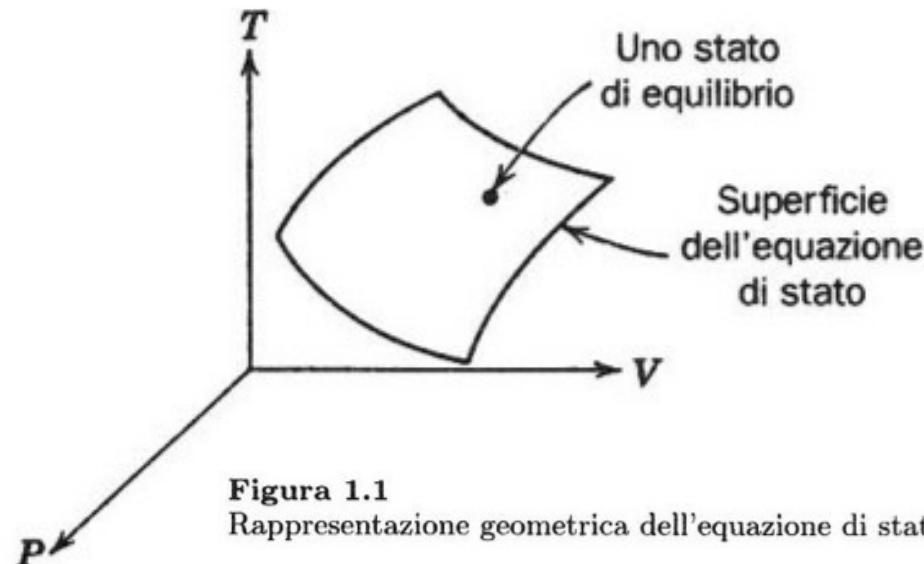


Figura 1.1
Rappresentazione geometrica dell'*equazione di stato*.

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.

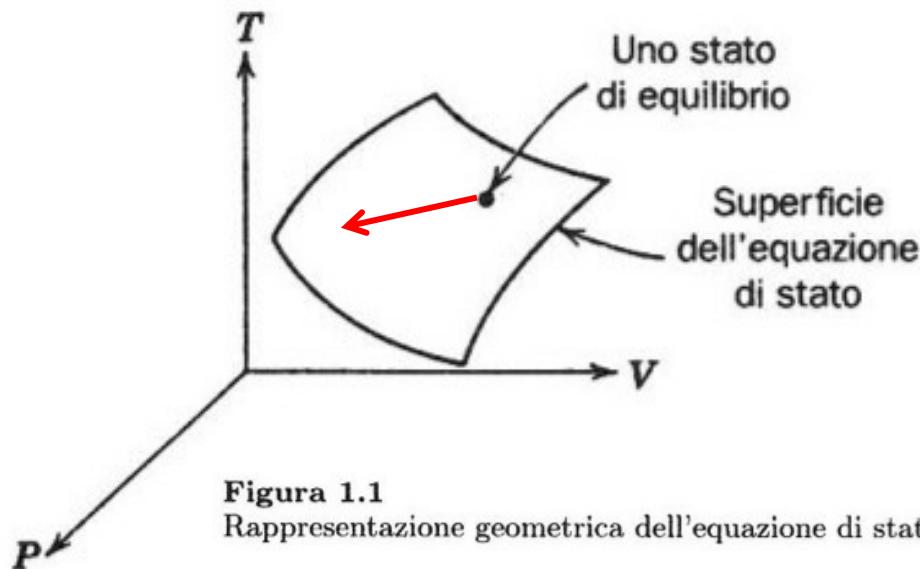
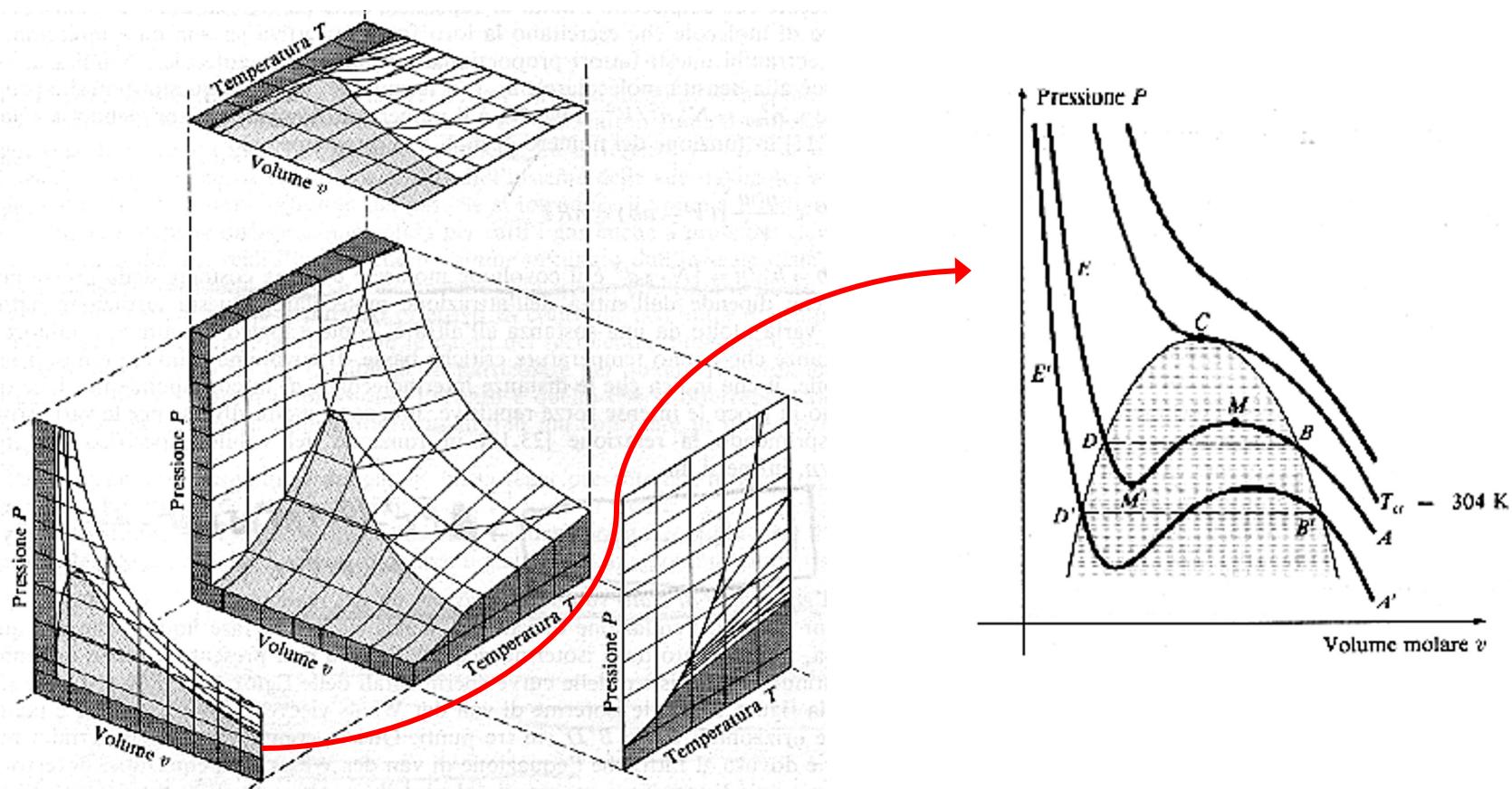


Figura 1.1
Rappresentazione geometrica dell'equazione di stato.

I Diagrammi di Stato

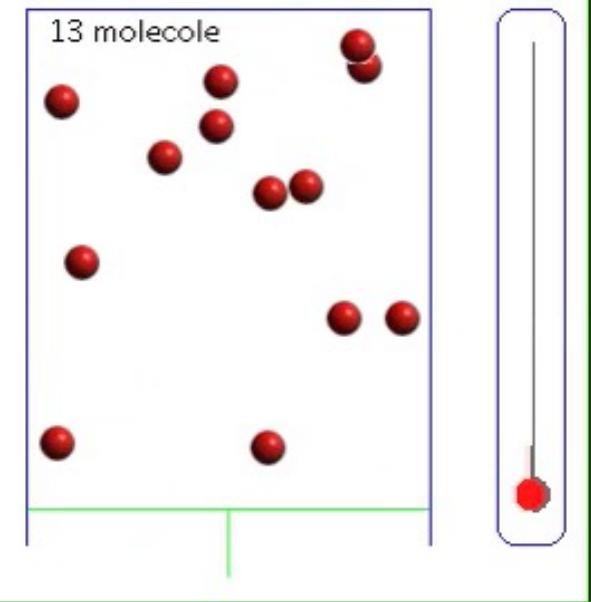
- (g) Il *diagramma P-V* di un sistema è la proiezione sul piano *P-V* della superficie dell'equazione di stato. Ogni punto del diagramma *P-V* rappresenta quindi uno stato di equilibrio. Trasformazioni reversibili di tipo specifico danno origine a cammini dotati di nomi specifici come *isoterme*, *adiabatiche*,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

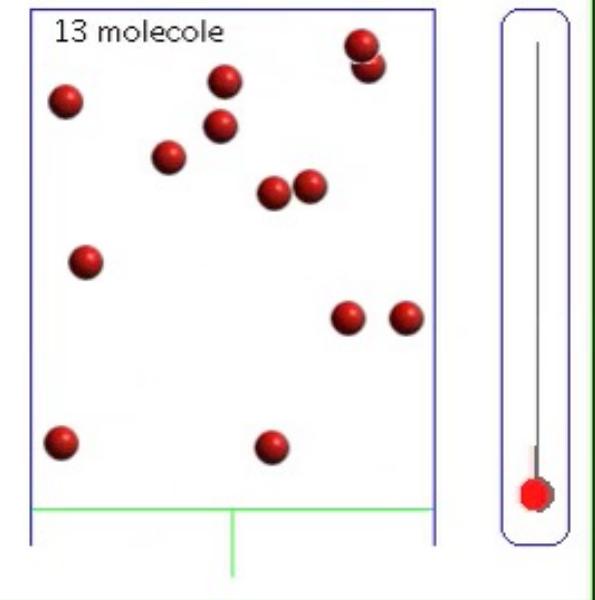
Per essere considerato “**perfetto**” un gas deve soddisfare alcune condizioni: (i) **non deve essere troppo denso** (con pressioni dell’ordine di un’atmosfera circa), (ii) **non deve essere vicino al punto di liquefazione** e soprattutto (iii) al suo interno **si devono trascurare le interazioni intermolecolari**. 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:

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



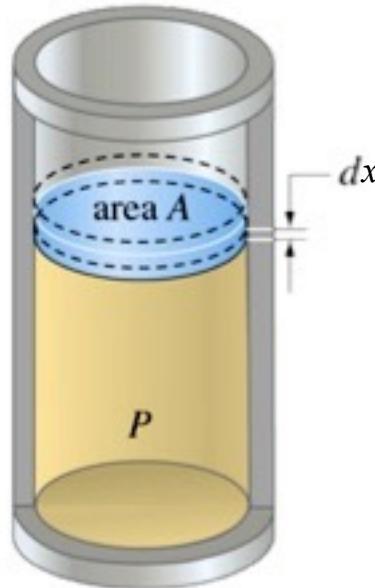
Il valore di questa costante dipende dalla scala di temperatura usata sperimentalmente (di solito la scala Kelvin, o della “temperatura assoluta”).



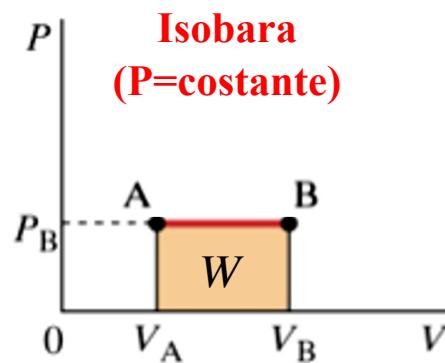
Robert Boyle
(1627-1691)

Espressione del Lavoro in Termodinamica

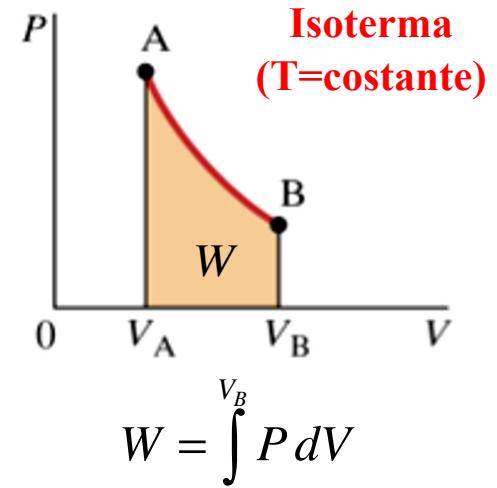
- (h) Il concetto di *lavoro* proviene dalla meccanica. Per esempio, per un sistema che ha come parametri P , V e T , il lavoro dW compiuto da esso in una trasformazione infinitesima nella quale il volume aumenta di dV , è dato da $dW = PdV$ (a $P=\text{costante}$)



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



$$W = P\Delta V$$



$$W = \int P dV$$

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

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

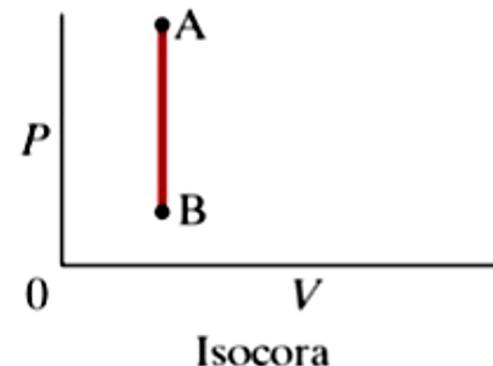
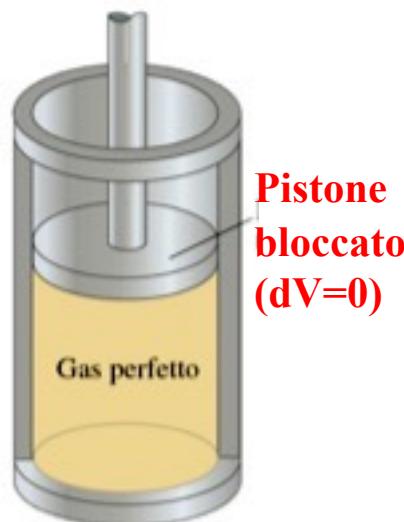
La quantità ΔQ sarà dunque **positiva** ($\Delta Q > 0$) se il calore è **assorbito** dal sistema ($\Delta T > 0$), mentre sarà **negativa** ($\Delta Q < 0$) se è **ceduto** dal sistema ($\Delta T < 0$).

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

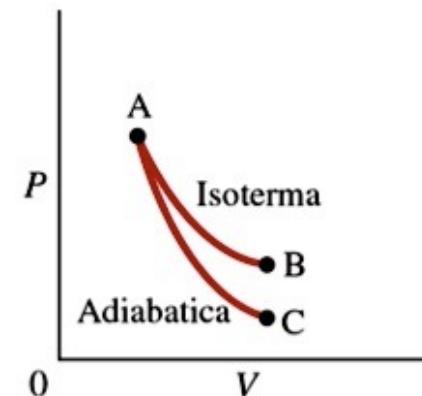
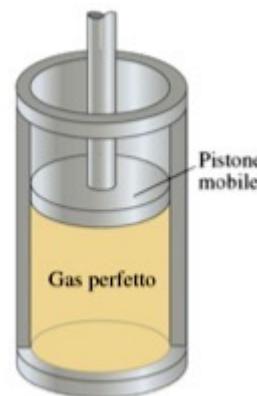
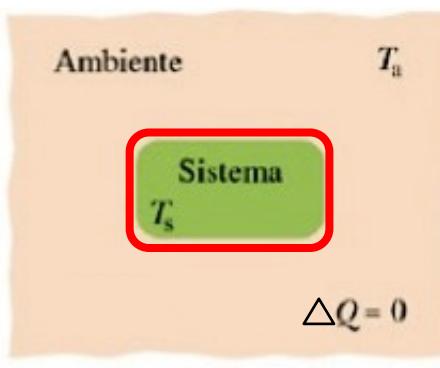
$$\Delta Q = C \Delta T$$

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 extensive 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

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

Tavola Periodica degli Elementi

1 IA Nuovo Originale		Periodo 3																		18 VIIIa																																																																																																	
1 H Idrogeno 1.00794	2 He Elio 4.002602	IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		VIIIB		IB		IIB		K																																																																																															
1 Li Litio 6.941	2 Be Berillio 9.012182	3 Na Sodio 22.989770	4 Mg Magnesio 24.3050	5 Al Alluminio 26.981538	6 Si Silicio 28.0955	7 P Fosforo 30.973761	8 S Zolfo 32.066	9 Cl Cloro 35.453	10 Ar Argon 39.948	11 K Potassio 39.09893	12 Ca Calcio 40.078	13 Sc Scandio 44.955910	14 Ti Titano 47.887	15 V Vanadio 50.9415	16 Cr Cromo 51.9961	17 Mn Manganese 54.938049	18 Fe Ferro 55.8457	19 Co Cobalto 58.932200	20 Ni Nichel 58.6934	21 Cu Rame 63.546	22 Zn Zinc 65.409	23 Ga Galilio 69.723	24 Ge Germanio 72.64	25 As Arsenico 74.92160	26 Se Selenio 78.96	27 Br Bromo 79.904	28 Kr Kripton 83.798	29 Rb Rubidio 85.4878	30 Sr Stronzio 87.62	31 Y Ittrio 88.90585	32 Zr Zirconio 91.224	33 Nb Nobizio 92.90638	34 Mo Molibdeno 95.94	35 Tc Tecnezio (98)	36 Ru Rutenio 101.07	37 Rh Rodio 102.90550	38 Pd Palladio 106.42	39 Ag Argento 107.86862	40 Cd Cadmio 112.411	41 In Indio 114.818	42 Sn Stagno 118.710	43 Sb Antimonia 121.760	44 Te Tellurio 127.60	45 At Radon (222)	46 Fr Francio (223)	47 Ra Radio (226)	48 Ra Radio (226)	49 Hf Afonio 178.49	50 Ta Tantalo 180.9479	51 W Tungsteno 183.84	52 Re Renio 186.207	53 Os Osmio 190.23	54 Ir Iridio 192.217	55 Pt Platino 195.078	56 Au Oro 196.96655	57 Hg Mercurio 200.59	58 Tl Talio 204.3833	59 Pb Plombo 207.2	60 Bi Bismuto (209)	61 Po Palonio (210)	62 At Astato (210)	63 Rn Radon (222)	64 Xe Xeno 131.293	65 Cs Cesio 132.90545	66 Ba Bario 137.327	67 Ra Radio (226)	68 Ra Radio (226)	69 Mt Rutherfordio (261)	70 Db Dubnio (262)	71 Sg Seaborgio (266)	72 Bh Bohrio (264)	73 Hs Hassio (269)	74 Mt Metlerio (268)	75 D Darmstadtio (271)	76 Rg Roentgenio (272)	77 Uub Ununbio (285)	78 Uut Ununtrio (284)	79 Uup Ununquadio (289)	80 Uuh Ununpentio (288)	81 Uus Ununseptium (292)	82 Uuo Ununoctonio (293)	83 Uuo Ununoctonio (293)	84 Uuo Ununoctonio (293)	85 Uuo Ununoctonio (293)	86 Uuo Ununoctonio (293)	87 Uuo Ununoctonio (293)	88 Uuo Ununoctonio (293)	89 Uuo Ununoctonio (293)	90 Uuo Ununoctonio (293)	91 Uuo Ununoctonio (293)	92 Uuo Ununoctonio (293)	93 Uuo Ununoctonio (293)	94 Uuo Ununoctonio (293)	95 Uuo Ununoctonio (293)	96 Uuo Ununoctonio (293)	97 Uuo Ununoctonio (293)	98 Uuo Ununoctonio (293)	99 Uuo Ununoctonio (293)	100 Uuo Ununoctonio (293)	101 Uuo Ununoctonio (293)	102 Uuo Ununoctonio (293)	103 Uuo Ununoctonio (293)	104 Uuo Ununoctonio (293)	105 Uuo Ununoctonio (293)	106 Uuo Ununoctonio (293)	107 Uuo Ununoctonio (293)	108 Uuo Ununoctonio (293)	109 Uuo Ununoctonio (293)	110 Uuo Ununoctonio (293)	111 Uuo Ununoctonio (293)	112 Uuo Ununoctonio (293)	113 Uuo Ununoctonio (293)	114 Uuo Ununoctonio (293)	115 Uuo Ununoctonio (293)	116 Uuo Ununoctonio (293)	117 Uuo Ununoctonio (293)	118 Uuo Ununoctonio (293)

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

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

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 molecolare di $[12+(2*16)]=44$ g) sarà:

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

Utilizzando il concetto di numero di moli possiamo scrivere **l’equazione di stato dei gas perfetti** nella sua forma più nota (essenzialmente è la legge di Boyle):

$$PV = nRT$$

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:

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

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:

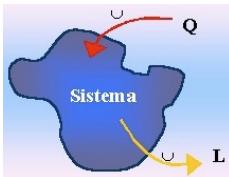
$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT \rightarrow PV = NkT$$

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

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



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)



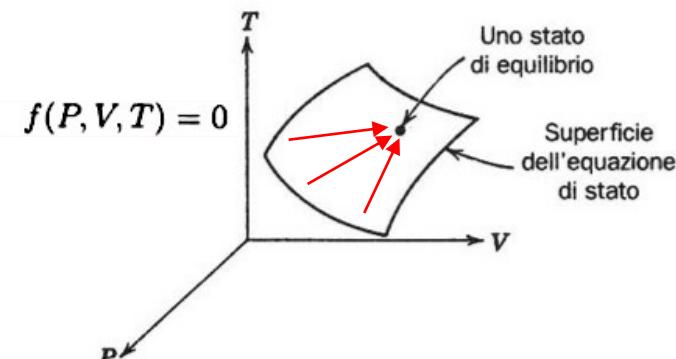
La Prima Legge della Termodinamica

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.

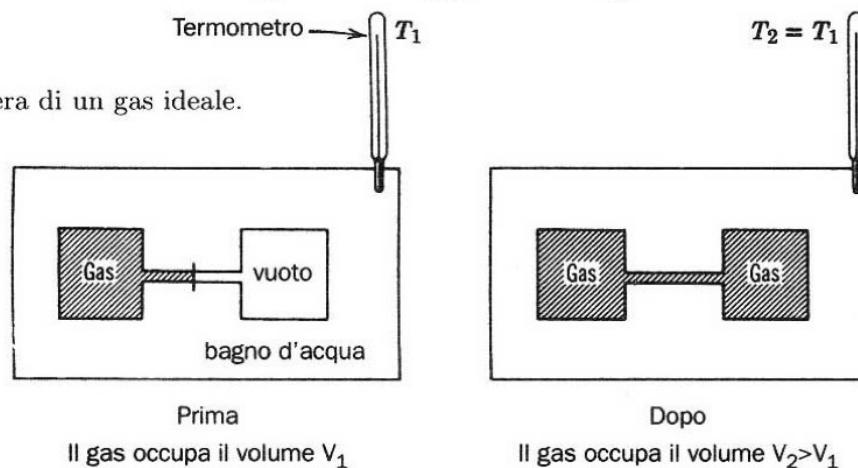
- (a) *Analisi dell'esperimento di Joule sull'espansione libera di un gas ideale.* L'esperimento in questione riguarda l'espansione libera nel vuoto di un gas ideale. Le situazioni iniziale e finale sono illustrate in figura 1.3.

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. (ma anche in base al Teorema di Equiparizione...)

Applicazioni della Prima Legge

Come applicazione della prima legge, consideriamo i seguenti esempi.

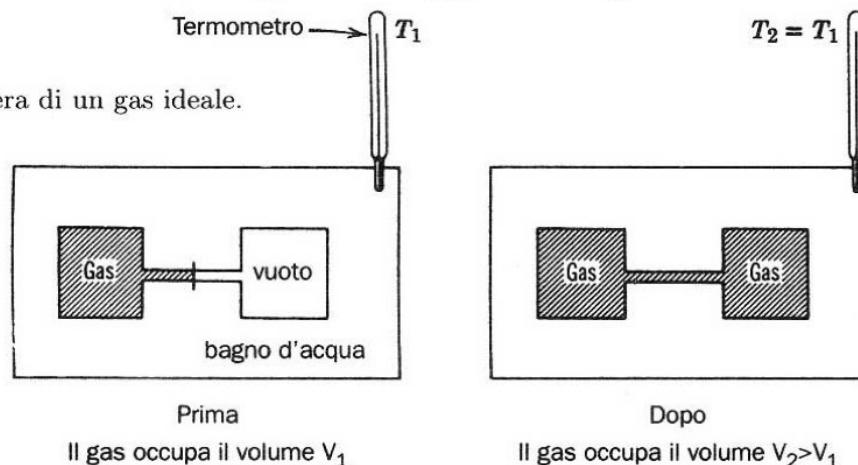
- (a) *Analisi dell'esperimento di Joule sull'espansione libera di un gas ideale.* L'esperimento in questione riguarda l'espansione libera nel vuoto di un gas ideale. Le situazioni iniziale e finale sono illustrate in figura 1.3.

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.



Gas perfetto monoatomico

Un gas perfetto monoatomico possiede solamente, oltre all'energia al punto zero, U_0 , il contributo di energia dovuto all'energia traslazionale, E_t , lungo i tre assi cartesiani (3 gradi di libertà) e dell'energia elettronica E_e :

$$E_t = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

$$U = U_0 + \frac{3}{2}k_B T + E_e$$

**Deriva dal TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE
DELL'ENERGIA**

cinetica

Applicazioni della Prima Legge

Come applicazione della prima legge, consideriamo i seguenti esempi.

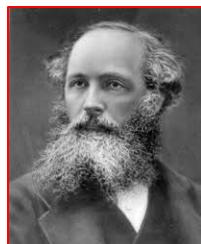
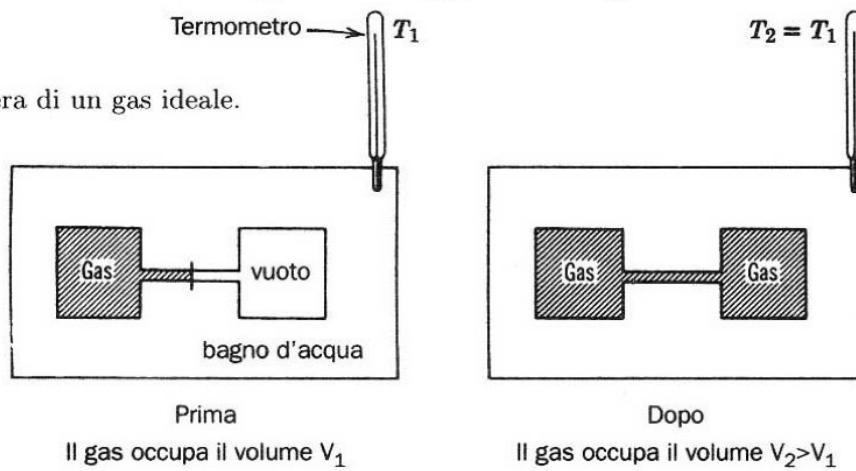
- (a) *Analisi dell'esperimento di Joule sull'espansione libera di un gas ideale.* L'esperimento in questione riguarda l'espansione libera nel vuoto di un gas ideale. Le situazioni iniziale e finale sono illustrate in figura 1.3.

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.



J.C. Maxwell



L.Boltzmann

TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

«Per ogni grado di libertà quadratico che compone il moto complessivo di una particella, esiste un contributo di energia pari a $\frac{1}{2}k_B T$ »

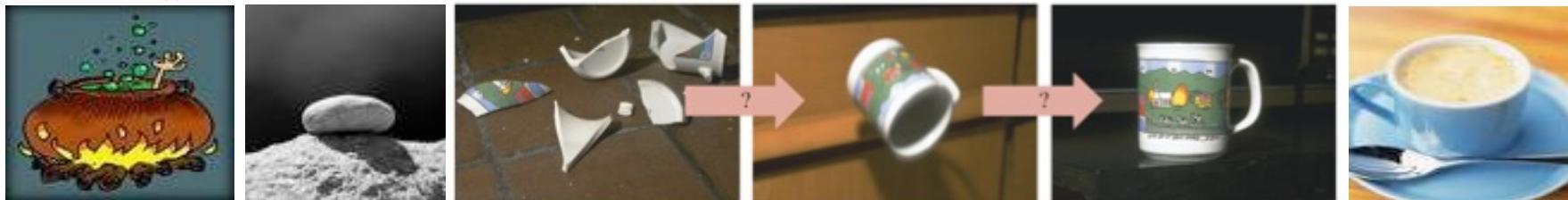
La Seconda Legge della Termodinamica

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:

- (1) come mai in natura si osservino, ad esempio, solo trasformazioni **spontanee** in cui **il lavoro si trasforma in calore**,
- (2) e come mai 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).

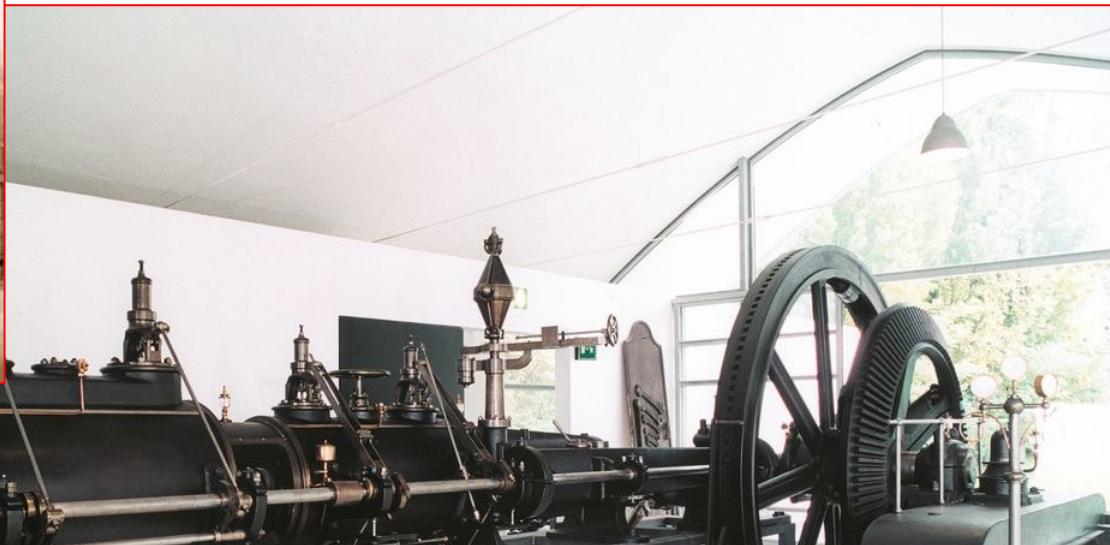
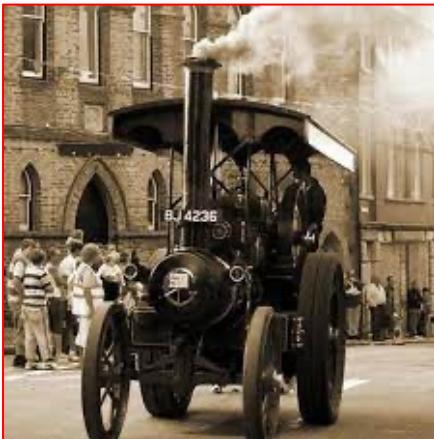
Esistono moltissimi esempi in natura di trasformazioni che avvengono solo in un verso temporale ma mai nel verso opposto: perché quando mettiamo una pentola sul fuoco il calore passa dal fuoco alla pentola e non viceversa? perché un sasso che cade a terra dall'alto si riscalda a causa dell'urto col terreno, 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 caffellatte, ma se mescolate un caffellatte non otterrete mai spontaneamente la separazione tra latte e caffè?



Ebbene: 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, le quali non cambiano invertendo il segno della variabile t), ma esse non avvengono comunque perché in tal caso **sarebbe violata la seconda, 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 e continuamente, ad es. sotto forma di attrito).



La Seconda Legge della Termodinamica

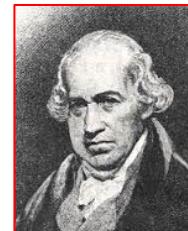
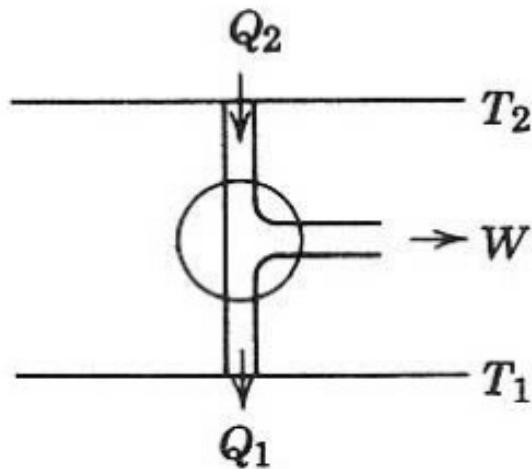
Il fondamento sperimentale della seconda legge è legato alla scoperta delle limitazioni intrinseche delle cosiddette “**macchine termiche**”, inventate nella seconda metà del Settecento nel tentativo, assolutamente non banale, di **trasformare calore in lavoro** (mentre il processo contrario avviene spontaneamente e continuamente, ad es. sotto forma di attrito).

Definizione di macchina termica:

systema 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:

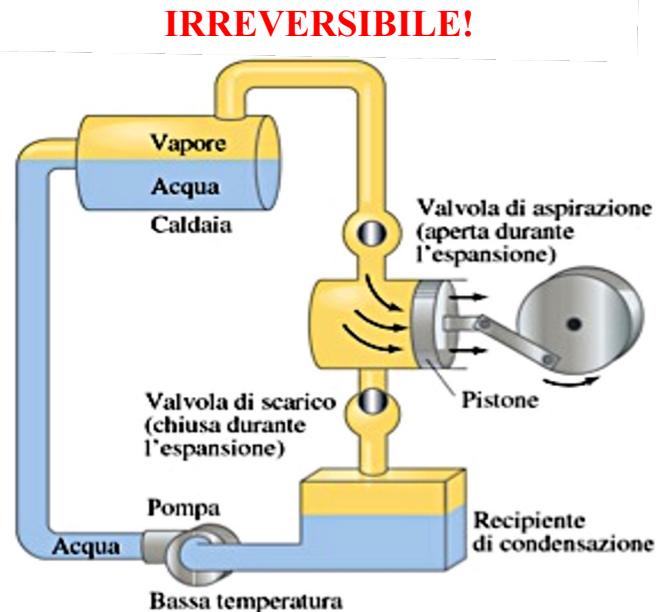
- (a) assorbe una quantità di calore $Q_2 > 0$ dal serbatoio T_2 ;
- (b) riversa una quantità di calore $Q_1 > 0$ nel serbatoio T_1 , con $T_1 < T_2$;
- (c) compie un certo lavoro $W > 0$.

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:
cosicché $\Delta U = 0$



James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769



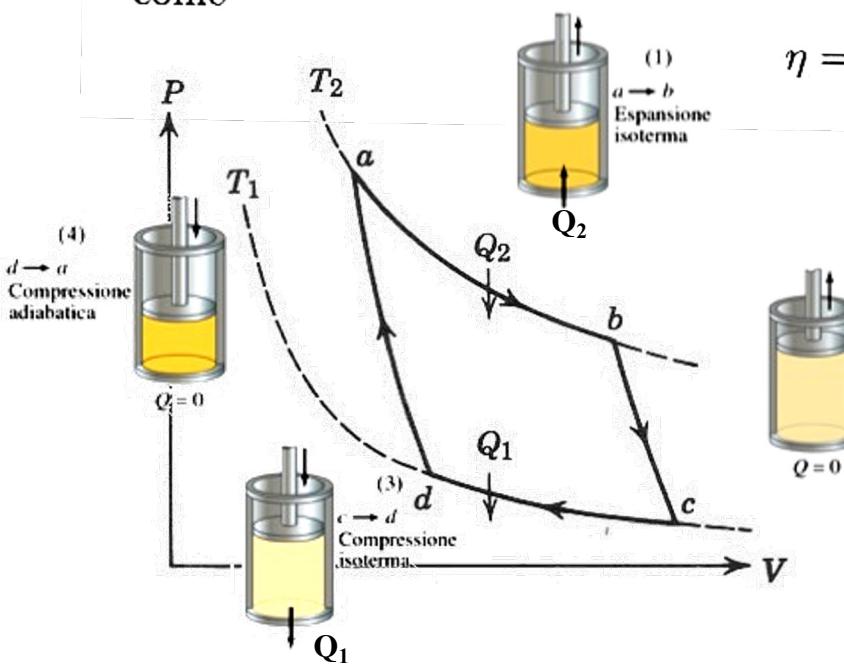
La Macchina di Carnot (1824)

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

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



Sadi Carnot
(1796-1832)

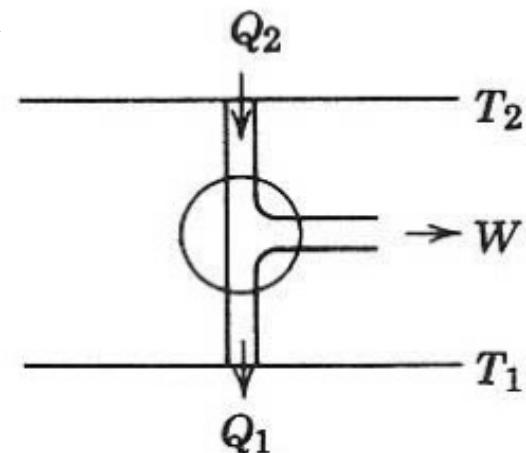


Figura 1.4
La macchina di Carnot.

Il Teorema di Carnot

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

TEOREMA DI CARNOT

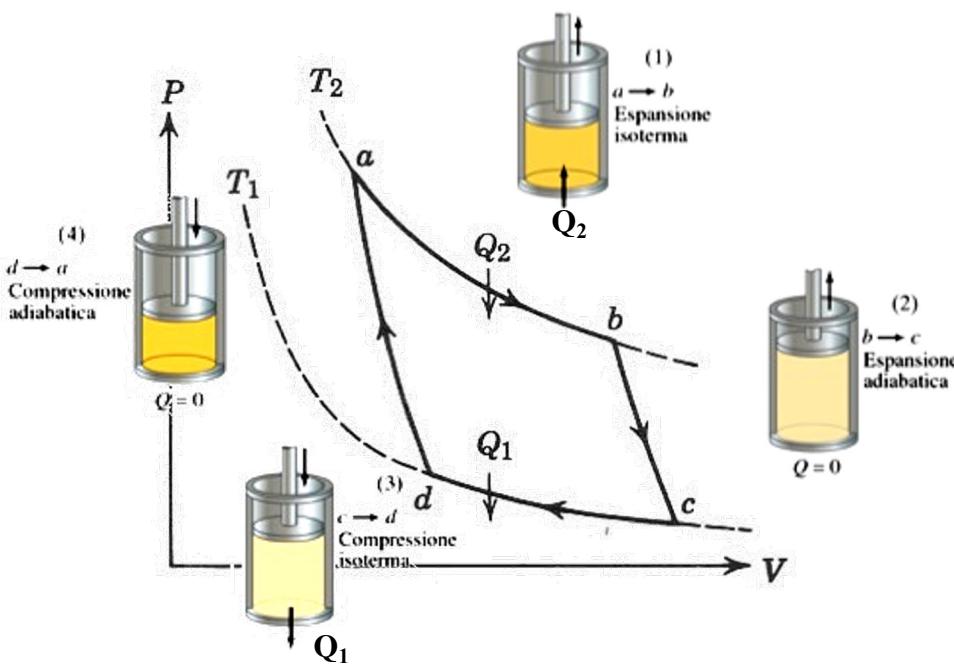
Nessuna macchina che opera tra due date temperature è più efficiente della macchina di Carnot.

COROLLARIO

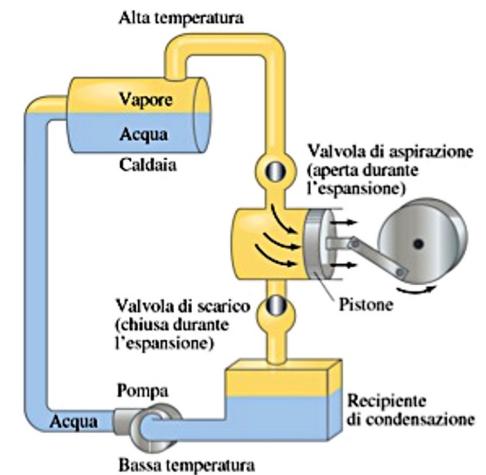
Tutte le macchine di Carnot che operano tra due date temperature hanno la medesima efficienza (ovvero il medesimo rendimento).

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

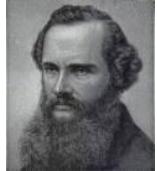
Quindi: $\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \geq \eta_{reale} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$



Macchina reale
(a vapore)

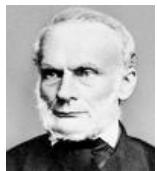


I due enunciati della Seconda Legge

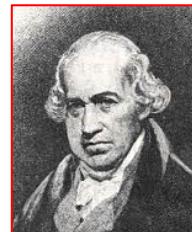
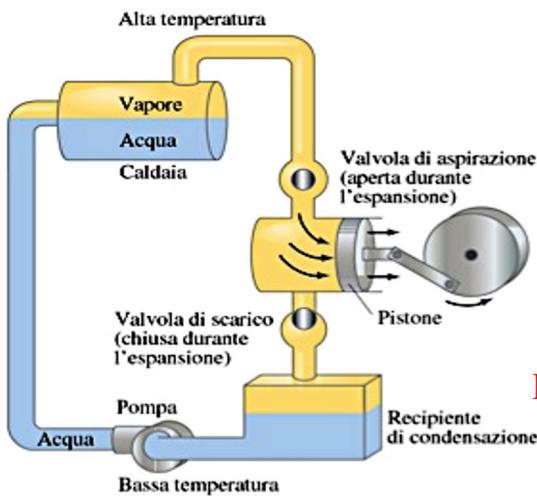


Enunciato di Kelvin. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un dato serbatoio termico e di convertirla interamente in lavoro. (1851)

I DUE ENUNCIATI SONO EQUIVALENTI!



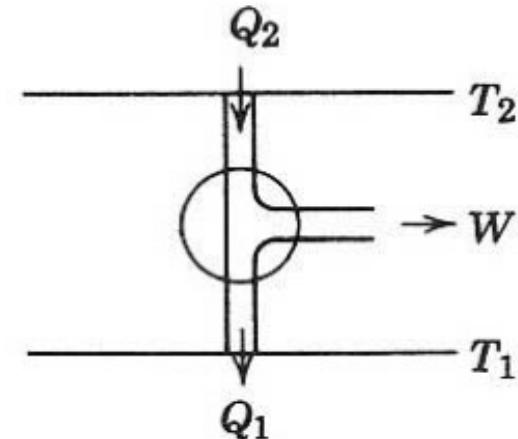
Enunciato di Clausius. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un serbatoio più freddo e di trasferirla in un serbatoio più caldo. (1850)



Macchina a vapore
1769



Macchina ideale
1824

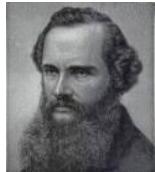


Rendimento:

$$\eta_{\text{reale}} \leq \eta_{\text{ideale}}$$

sempre < 1 !!!

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)

I DUE ENUNCIATI SONO EQUIVALENTI!

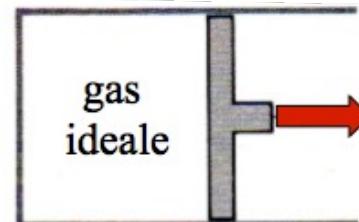


Enunciato di Clausius. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un serbatoio più freddo e di trasferirla in un serbatoio più caldo. (1850)

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 a breve, 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**. Come vedremo, infatti, 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.