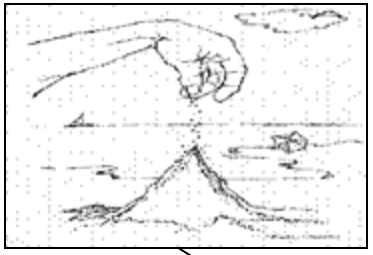
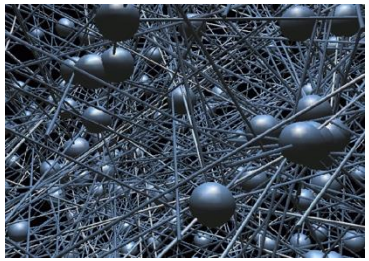
Parte 1: Introduzione alla nuova Scienza della Complessità

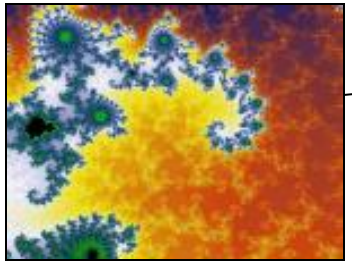
Non linearità e Soglie Critiche



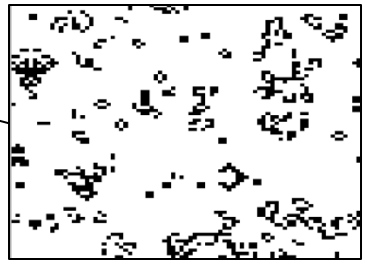
Reti Small World e Scale Free



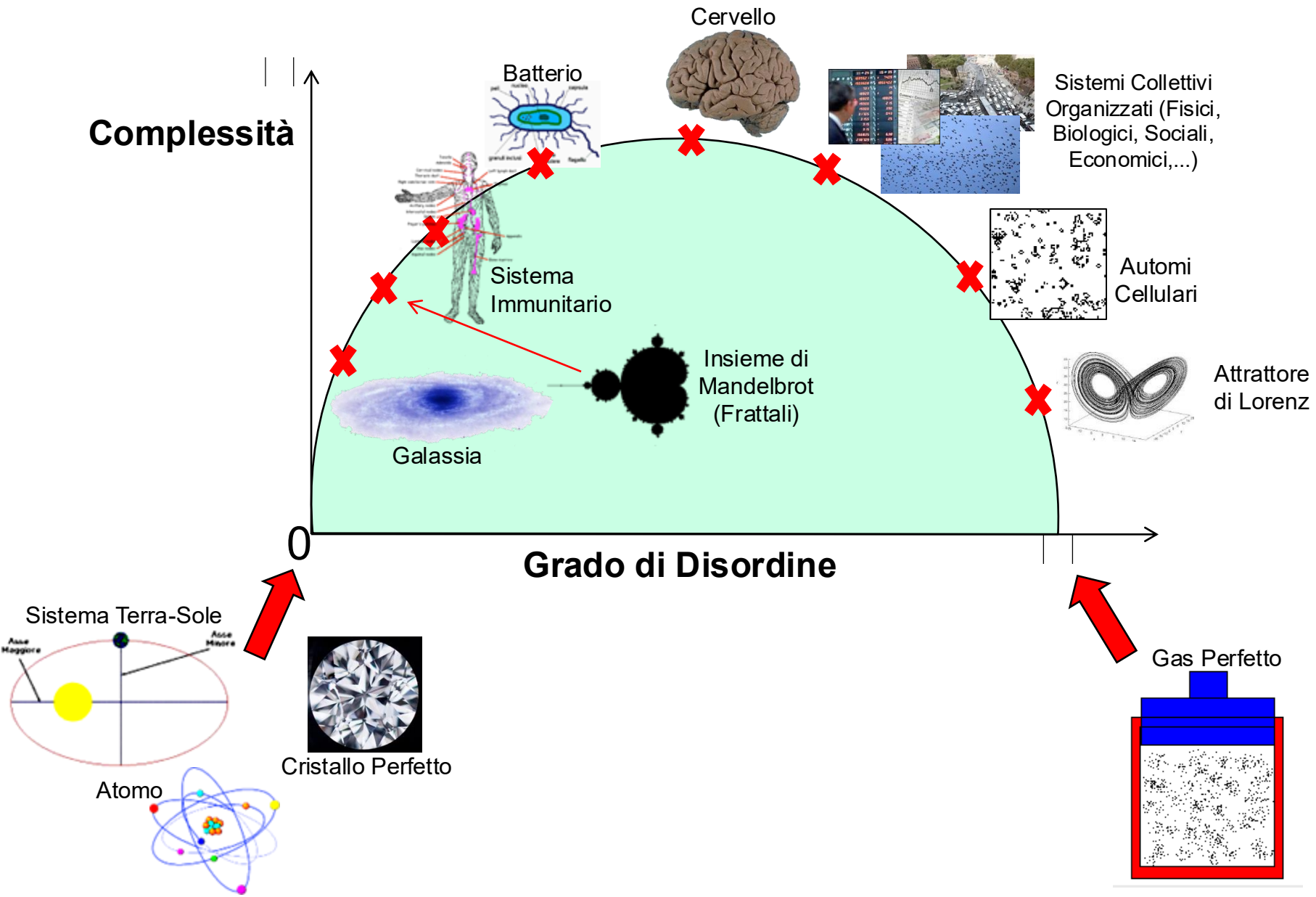
Autosimilarità e Frattali



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

FISICA DELL'ORDINE

- Sistemi Conservativi ed Equazioni Lineari
- Simmetrie e Leggi di Conservazione
- Meccanica Newtoniana
- Meccanica dei Fluidi
- Campi Elettrici e Magnetici
- Onde Elettromagnetiche
- Cristalli e Legami Chimici
- Meccanica Quantistica
- Meccanica Relativistica

FISICA DEL DISORDINE

- Sistemi chiusi, a molti gradi di libertà e con elementi non interagenti
- Leggi Statistiche
- Ergodicità
- Equilibrio Termico
- Termodinamica
- Meccanica Statistica all'Equilibrio
- Entropia di Boltzmann-Gibbs e Shannon

Parte 2: Sistemi Dinamici a pochi gradi di libertà

•Sistemi aperti, a molti gradi di libertà e con elementi fortemente interagenti
•Cibernetica e computazione naturale
•Criticità Auto-Organizzata e Reti Complesse
•Sistemi lontani dall'Equilibrio

•Sincronizzazione
•Sinergetica e Strutture Dissipative
•Meccanica Statistica Non-Estensiva
•Punti di contatto con Scienze Biologiche, Psicologiche, Ecologiche, Economiche e Sociali (Bioinformatica, Econofisica, Sociofisica...)

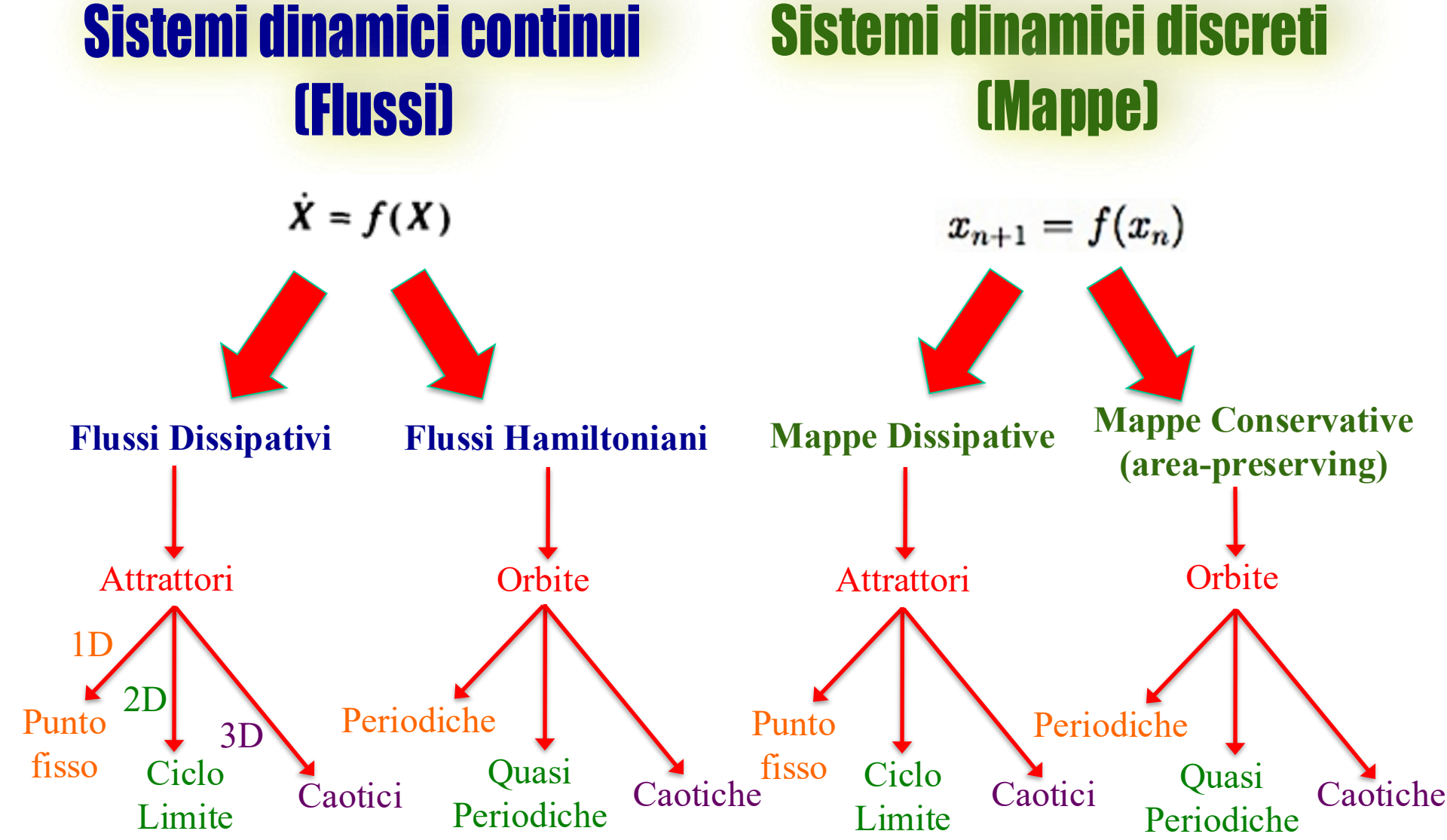
FISICA DELL'ORDINE

•Sistemi Conservativi ed Equazioni Lineari
•Simmetrie e Leggi di Conservazione
•Meccanica Newtoniana
•Meccanica dei Fluidi
•Campi Elettrici e Magnetici
•Onde Elettromagnetiche
•Cristalli e Legami Chimici
•Meccanica Quantistica
•Meccanica Relativistica

FISICA DEL DISORDINE

•Sistemi chiusi, a molti gradi di libertà e con elementi non interagenti
•Leggi Statistiche
•Ergodicità
•Equilibrio Termico
•Termodinamica
•Meccanica Statistica all'Equilibrio
•Entropia di Boltzmann-Gibbs e Shannon

Parte 2: Sistemi Dinamici a pochi gradi di libertà



Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

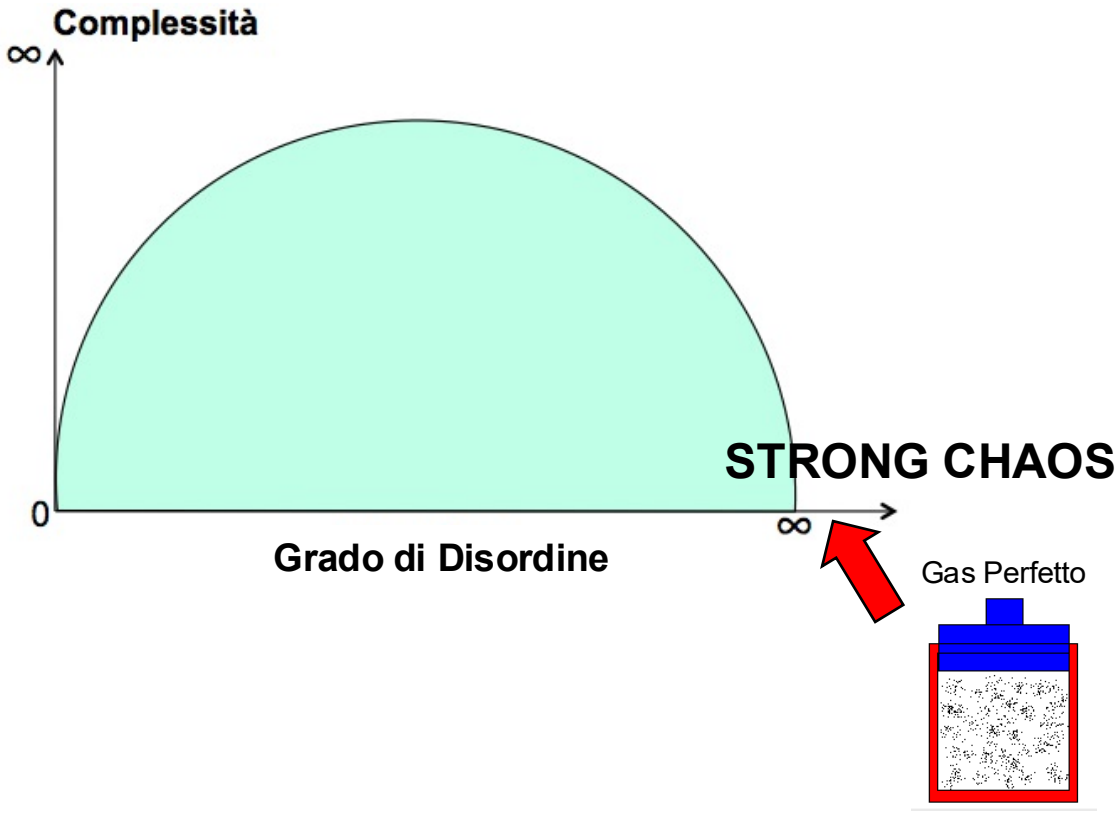
FISICA DELL'ORDINE

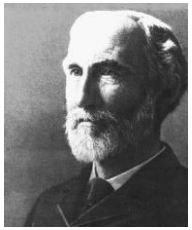
- Sistemi Conservativi ed Equazioni Lineari
- Simmetrie e Leggi di Conservazione
- Meccanica Newtoniana
- Meccanica dei Fluidi
- Campi Elettrici e Magnetici
- Onde Elettromagnetiche
- Cristalli e Legami Chimici
- Meccanica Quantistica
- Meccanica Relativistica

FISICA DEL DISORDINE

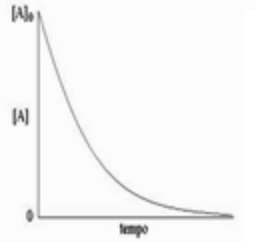
- **Sistemi chiusi, a molti gradi di libertà e con elementi non interagenti**
- **Leggi Statistiche**
- **Ergodicità**
- **Equilibrio Termico**
- **Termodinamica**
- **Meccanica Statistica all'Equilibrio**
- **Entropia di Boltzmann-Gibbs e Shannon**

Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

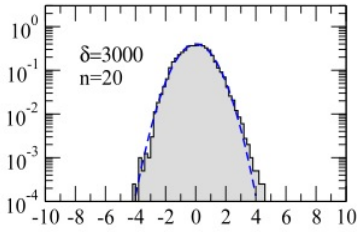




Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



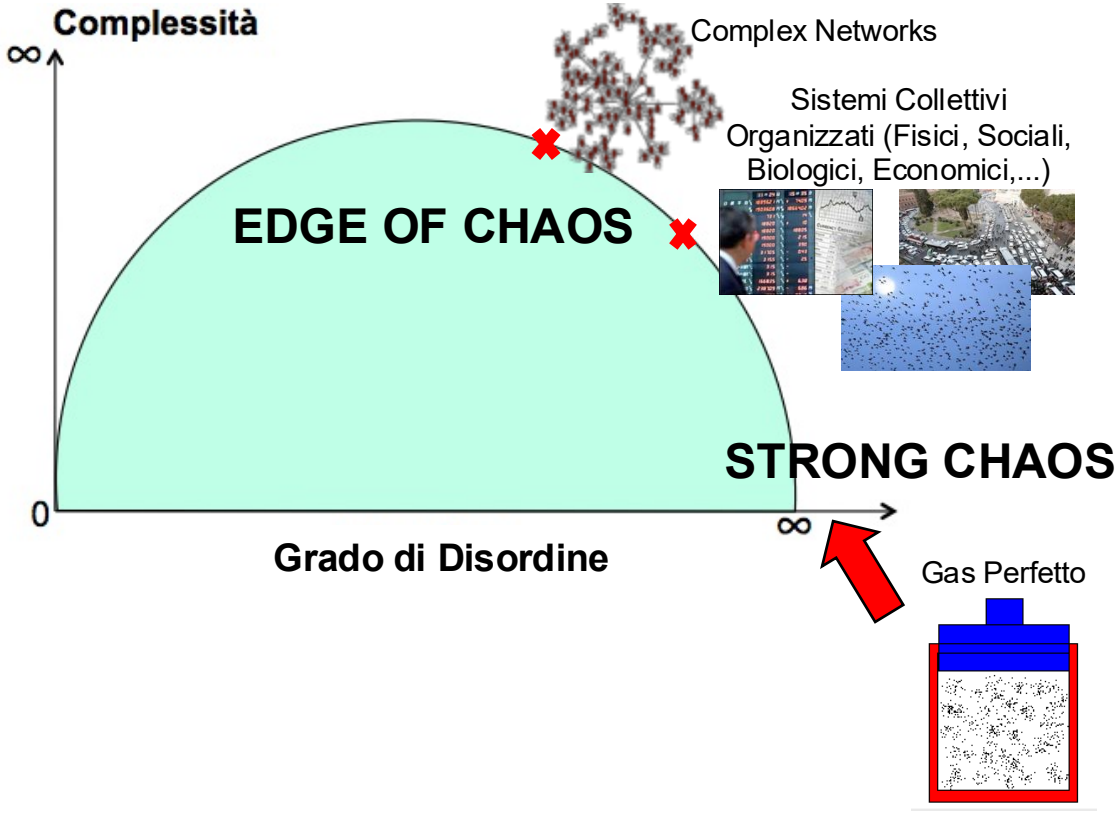
ESPONENZIALE

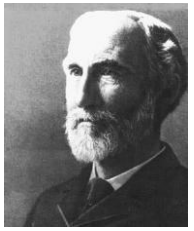


GAUSSIANA

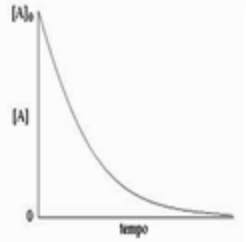
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

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

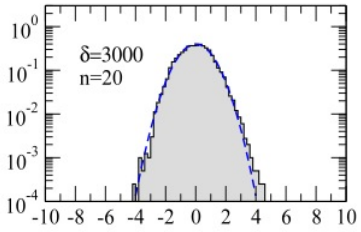




Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



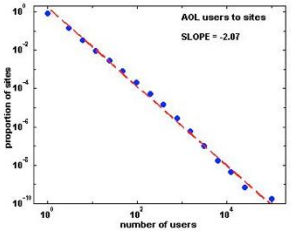
ESPONENZIALE



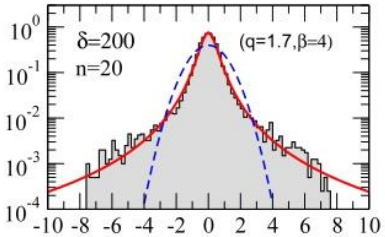
GAUSSIANA

Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

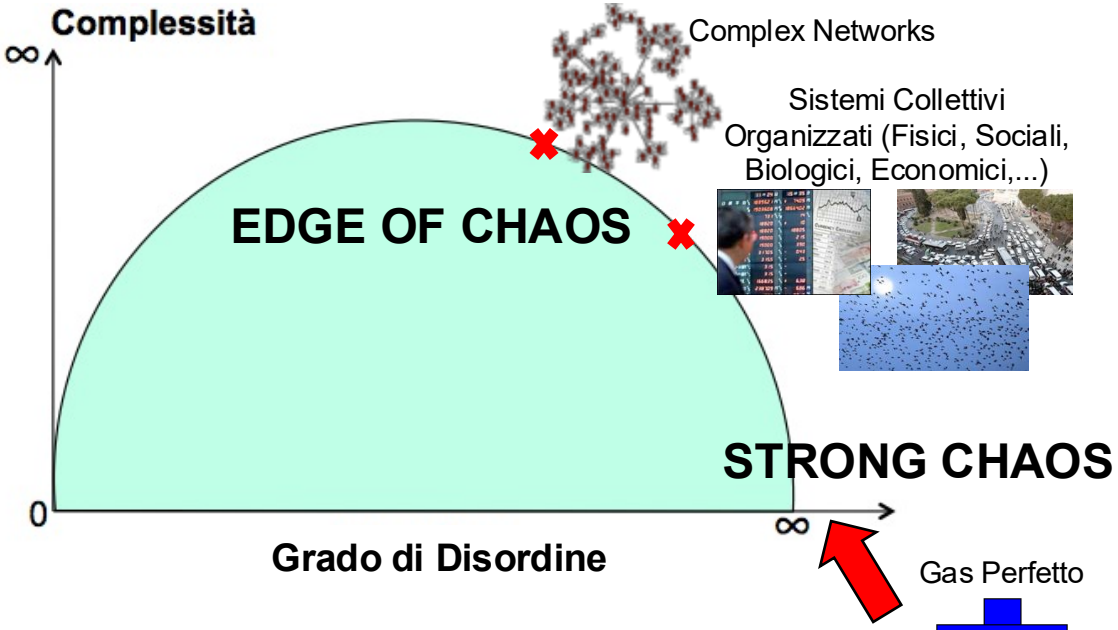
Meccanica Statistica Generalizzata di Tsallis

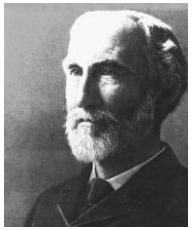


LEGGE DI POTENZA

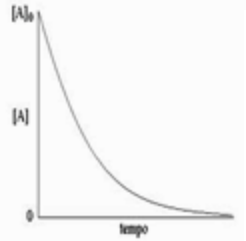


q-GAUSSIANA

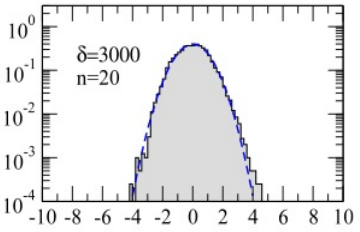




Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPONENZIALE

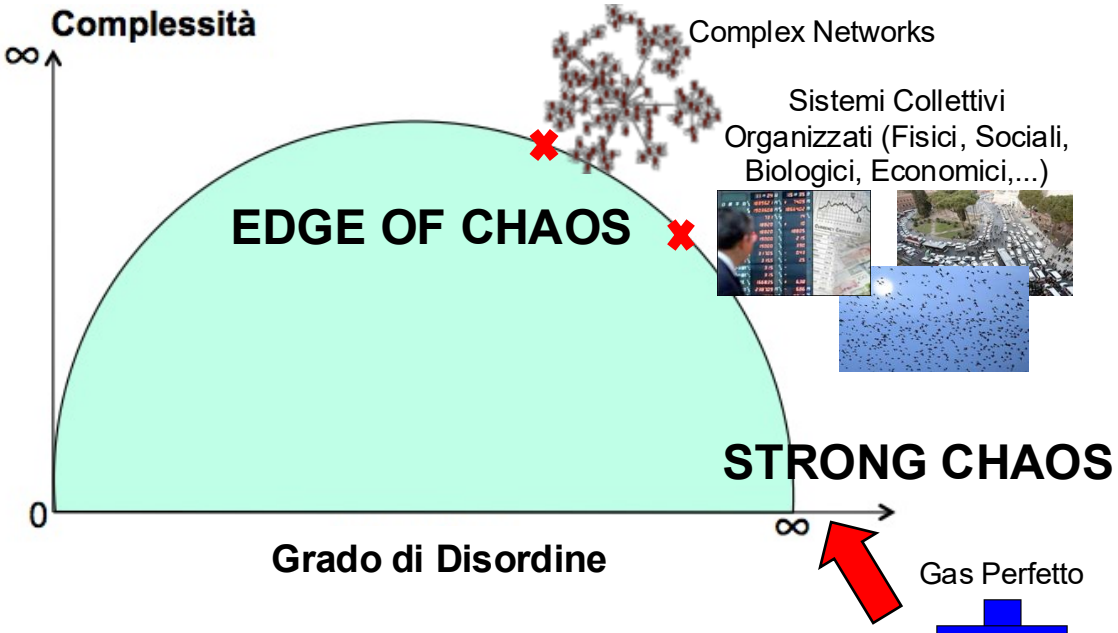


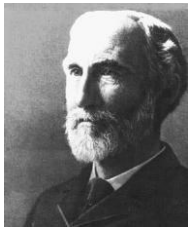
GAUSSIANA

Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

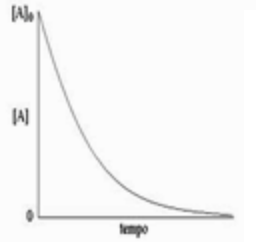
Meccanica Statistica Generalizzata di Tsallis

- Criticità Auto-Organizzata
- Reti Complesse
- Sincronizzazione
- Punti di contatto con Scienze Biologiche, Ecologiche, Psicologiche, Economiche e Sociali (Bioinformatica, Econofisica, Sociofisica...)

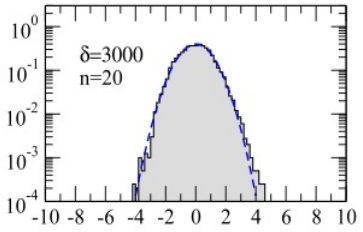




Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPONENZIALE



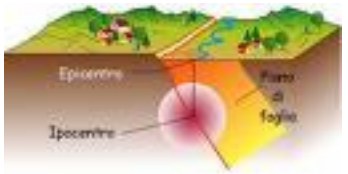
GAUSSIANA

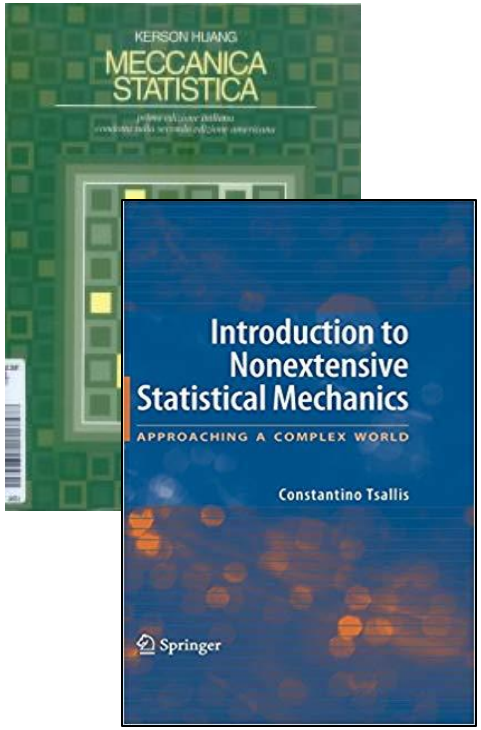
Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

Introduzione alla Meccanica Statistica

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!



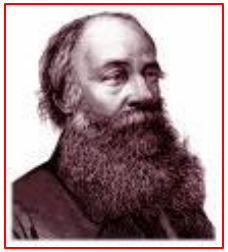


I concetti e i metodi della fisica statistica, e in particolare della **meccanica statistica** (che nasce come interpretazione microscopica della termodinamica classica), sono stati applicati con successo in moltissimi campi della scienza, dell'ingegneria e della matematica, e più recentemente – come 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. A questi occorre aggiungere la 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). Ma partiamo dalla **termodinamica**...

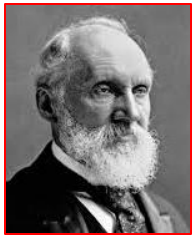
Richiami di Termodinamica

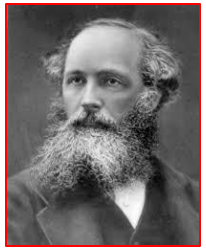
«La termodinamica ha molti padri ma pochi principi»

S.Carnot

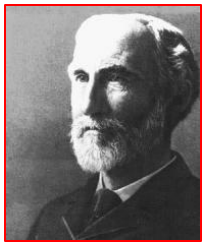

J.Joule

R.Clausius


W.T.Kelvin


J.C.Maxwell

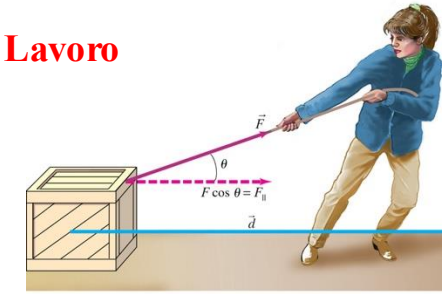
L.Boltzmann


J.W.Gibbs

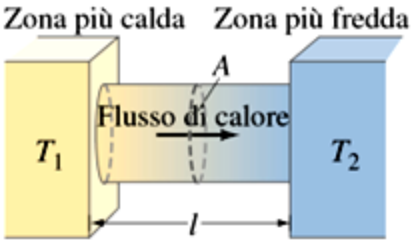
La Termodinamica

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?

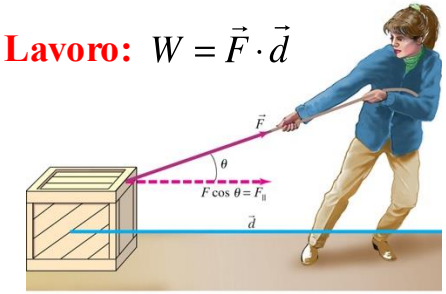


Calore

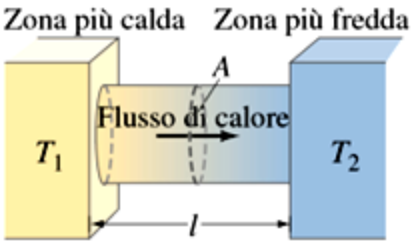
La Termodinamica

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

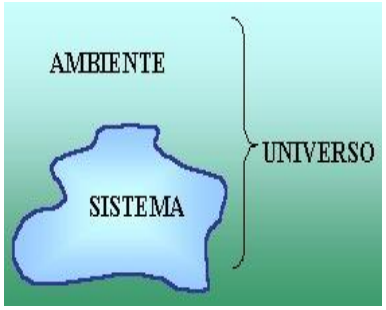


La **differenza tra lavoro e calore** è legata al fatto che mentre *il lavoro è un trasferimento di energia "ordinato" derivante da cause di origine meccanica (forza → spostamento), il calore è un trasferimento di energia "disordinato" dovuto esclusivamente ad una differenza di temperatura*.



Calore: $Q = C\Delta T$

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**".

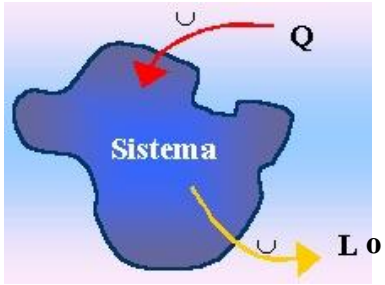


Con "**sistema aperto**" si intende un sistema in grado di scambiare sia energia che materia con l'ambiente, mentre con "**sistema chiuso**" un sistema in grado di scambiare con l'ambiente solo energia ma non materia: molti dei sistemi ideali che si studiano in fisica sono chiusi (i tipici sistemi dissipativi),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

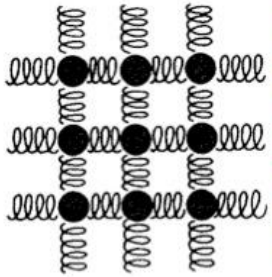
I Sistemi Termodinamici: un po' di definizioni…

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

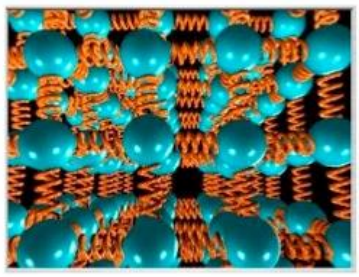


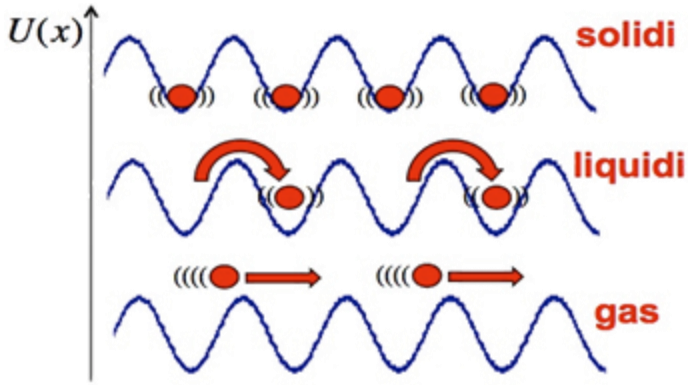
Un corpo
ha
Temperatura
che è una
Proprietà macroscopica
Grandezza intensiva
che è proporzionale a
Energia cinetica media
di tutte le
Molecole
fra le
Forze di attrazione
chiamate
Forze di coesione
Energia interna
denominata anche
Energia termica
che è la somma di
Energia potenziale
dovuta alle
Forze di attrazione
Energia cinetica
di tutte le
Molecole
della
che è un
Processo di trasferimento
non ha
ma può compiere o subire
Lavoro
che è un
Processo di Trasferimento
di
Energia Meccanica
che è la somma di
Energia Cinetica e Potenziale macroscopiche del sistema
ma può cedere o assorbire
Calore

2D



3D





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.

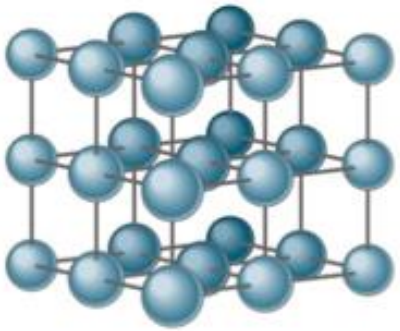
(*c*) Uno *stato termodinamico* è specificato da un insieme di valori di tutti i parametri termodinamici necessari per la descrizione del sistema. (ad esempio P,V,T)

(*d*) Si ha l'*equilibrio termodinamico* quando lo stato termodinamico non cambia nel tempo.

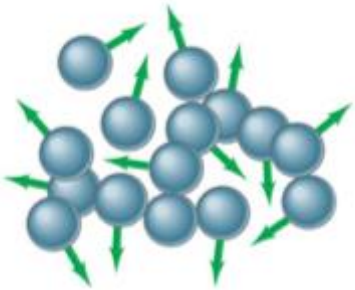
macroscopico

(quello microscopico invece cambia continuamente...)

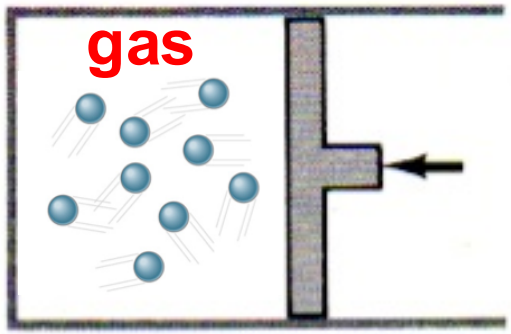
solidi



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.

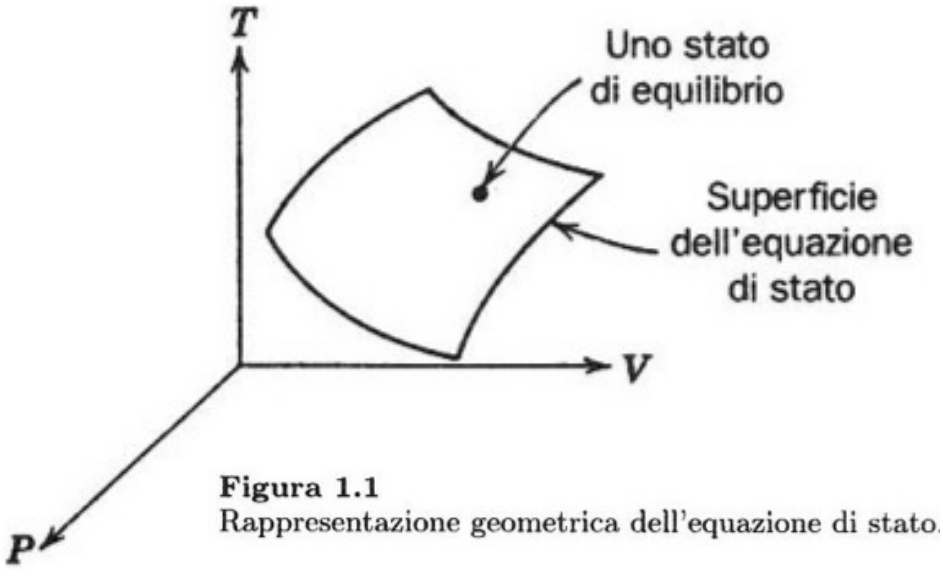


Figura 1.1
Rappresentazione geometrica dell'equazione di stato.

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.

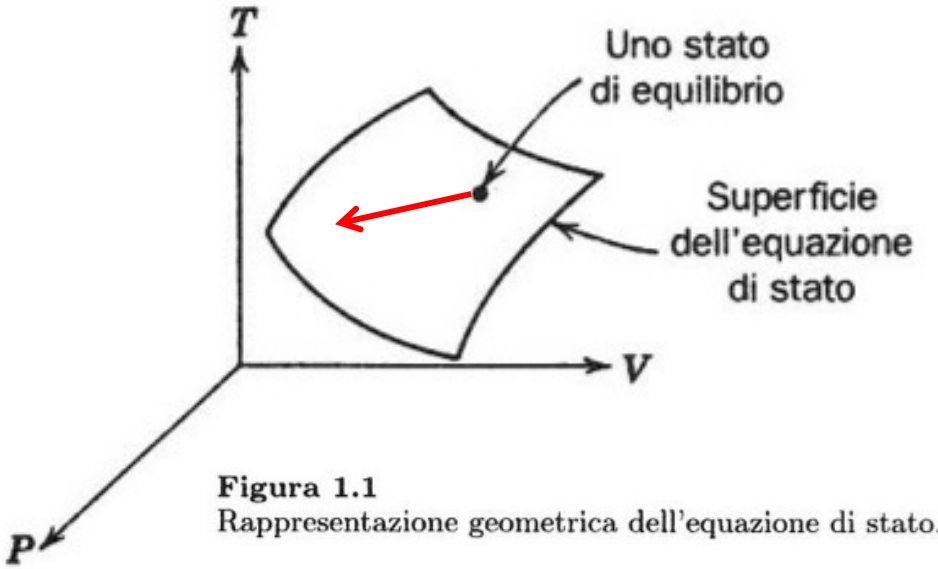
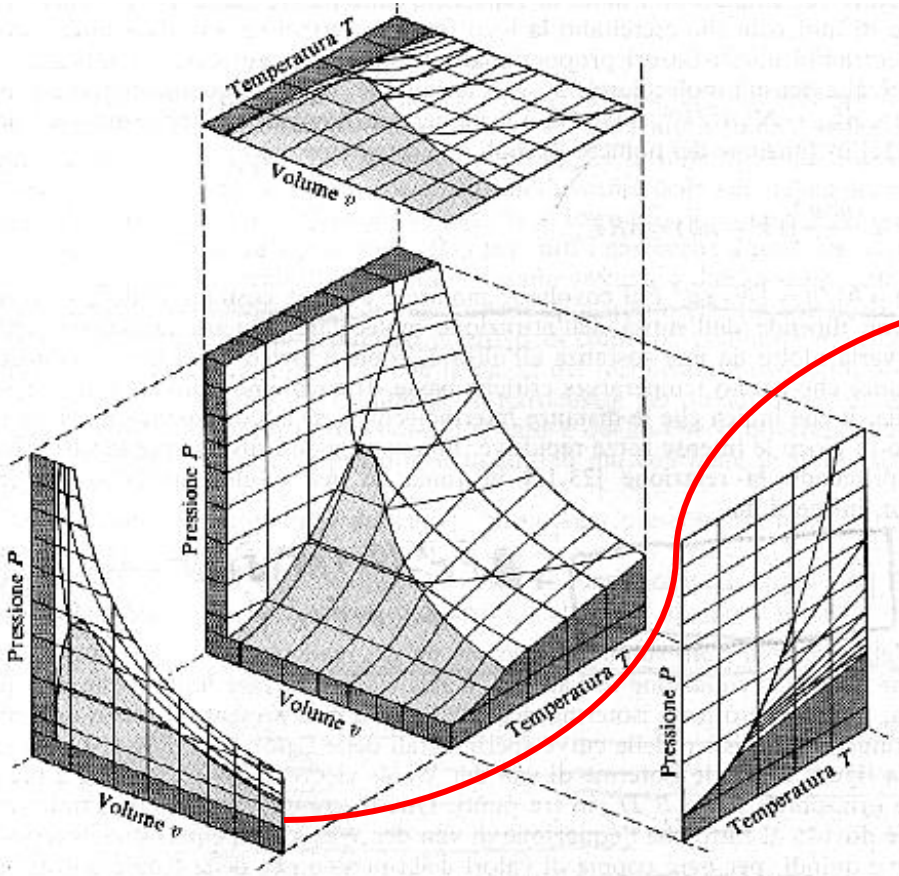
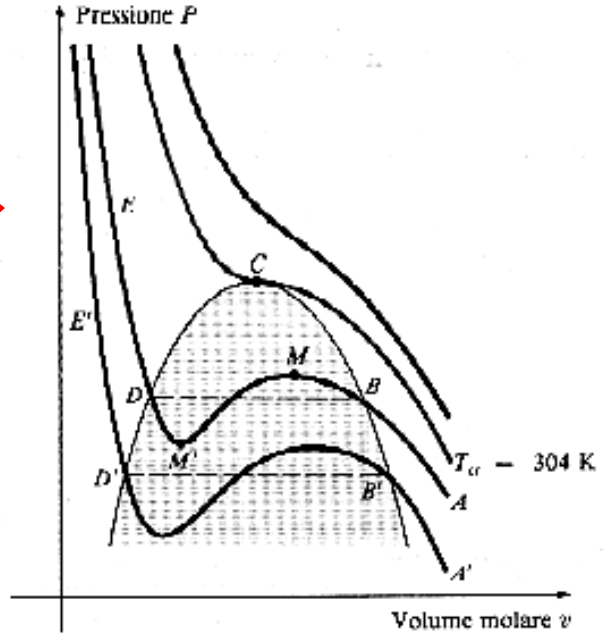


Figura 1.1
Rappresentazione geometrica dell'equazione di stato.

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.

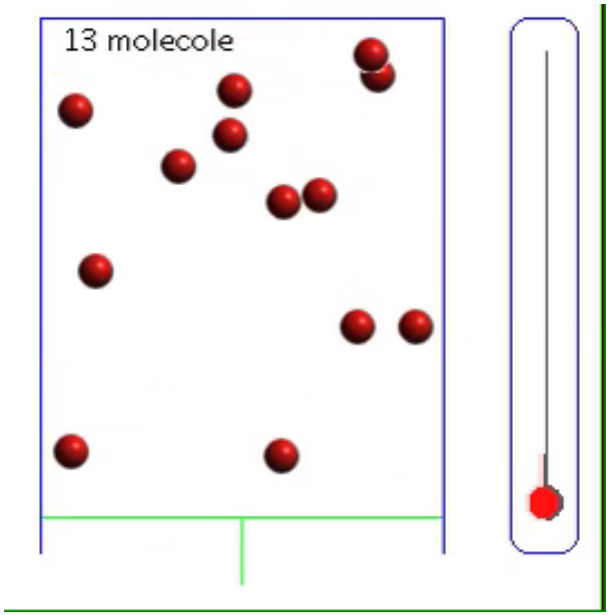




La Legge di Boyle per i Gas Ideali

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**.



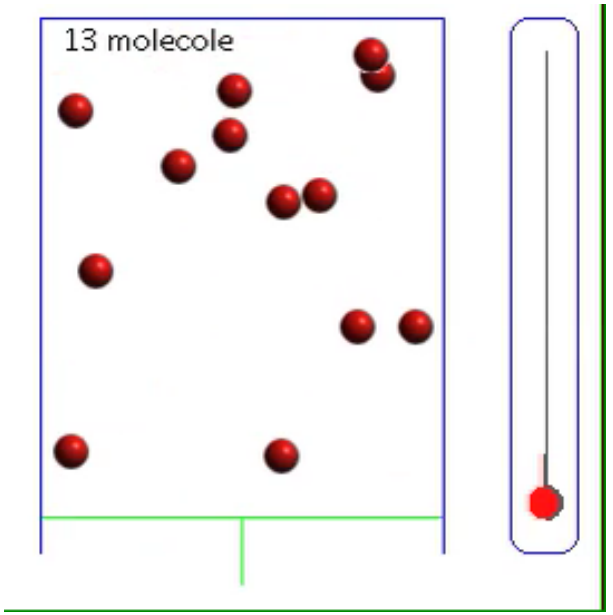
T ∝ energia cinetica media delle molecole

P ∝ rate di urti delle molecole con le pareti

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**.

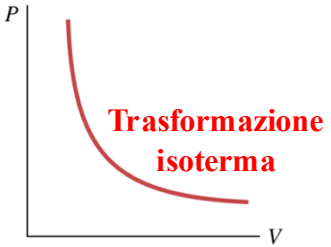


T ∝ energia cinetica media delle molecole
P ∝ rate di urti delle molecole con le pareti

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:

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

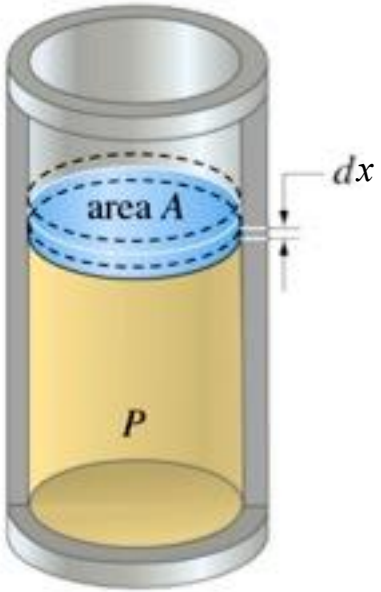


Robert Boyle (1627-1691)

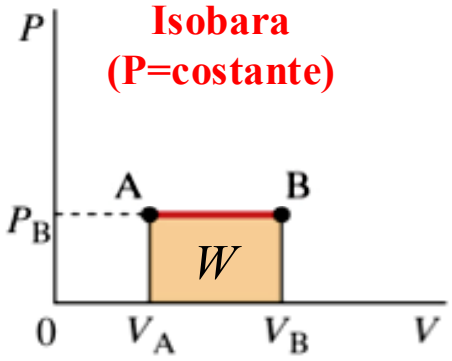
Il valore di questa costante dipende dalla scala di temperatura usata sperimentalmente (di solito la scala Kelvin, o della "temperatura assoluta").

Espressione del Lavoro in Termodinamica

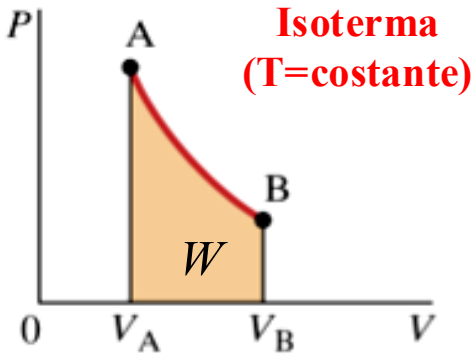
(*h*) Il concetto di *lavoro* proviene dalla meccanica. Per esempio, per un sistema che ha come parametri P, V e T, il lavoro dW compiuto da esso in una trasformazione infinitesima nella quale il volume aumenta di dV, è dato da $dW = PdV$ (a P=costante)



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



$$W = P\Delta V$$



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

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 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 ($\Delta T < 0$).

Nota - La capacità termica va intesa come una sorta di **inerzia termica:** *maggiore è la capacità termica di una data sostanza, minore sarà la sua tendenza a variare la propria temperatura a seguito di un trasferimento di calore*, e viceversa.

$$\Delta T = \frac{Q}{C} \quad \ldots \textit{ tipo } \quad \Delta v = \frac{F}{m} \quad (\Delta t = 1)$$

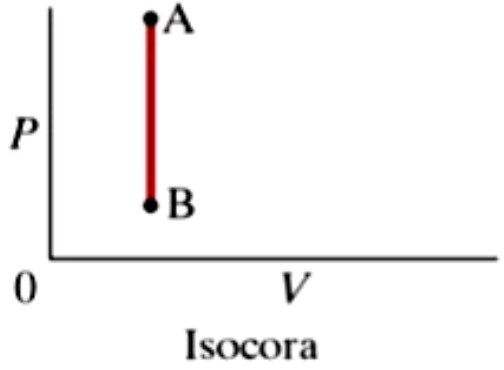
Il Calore

(*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*. → $c_V < c_P$

Pistone bloccato (dV=0)

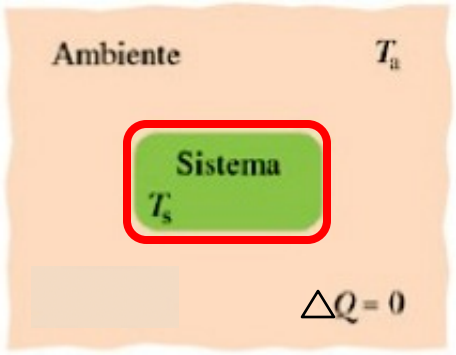


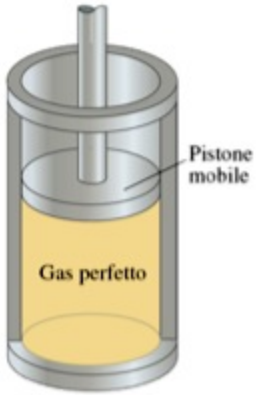
Isocora

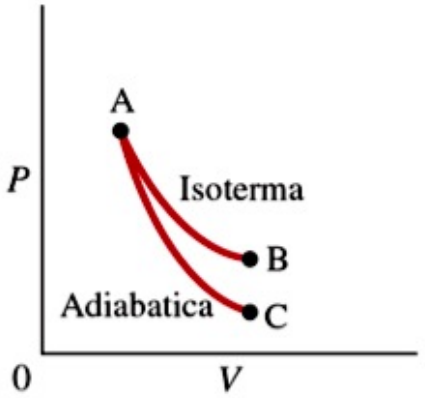
Il Calore

(*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.







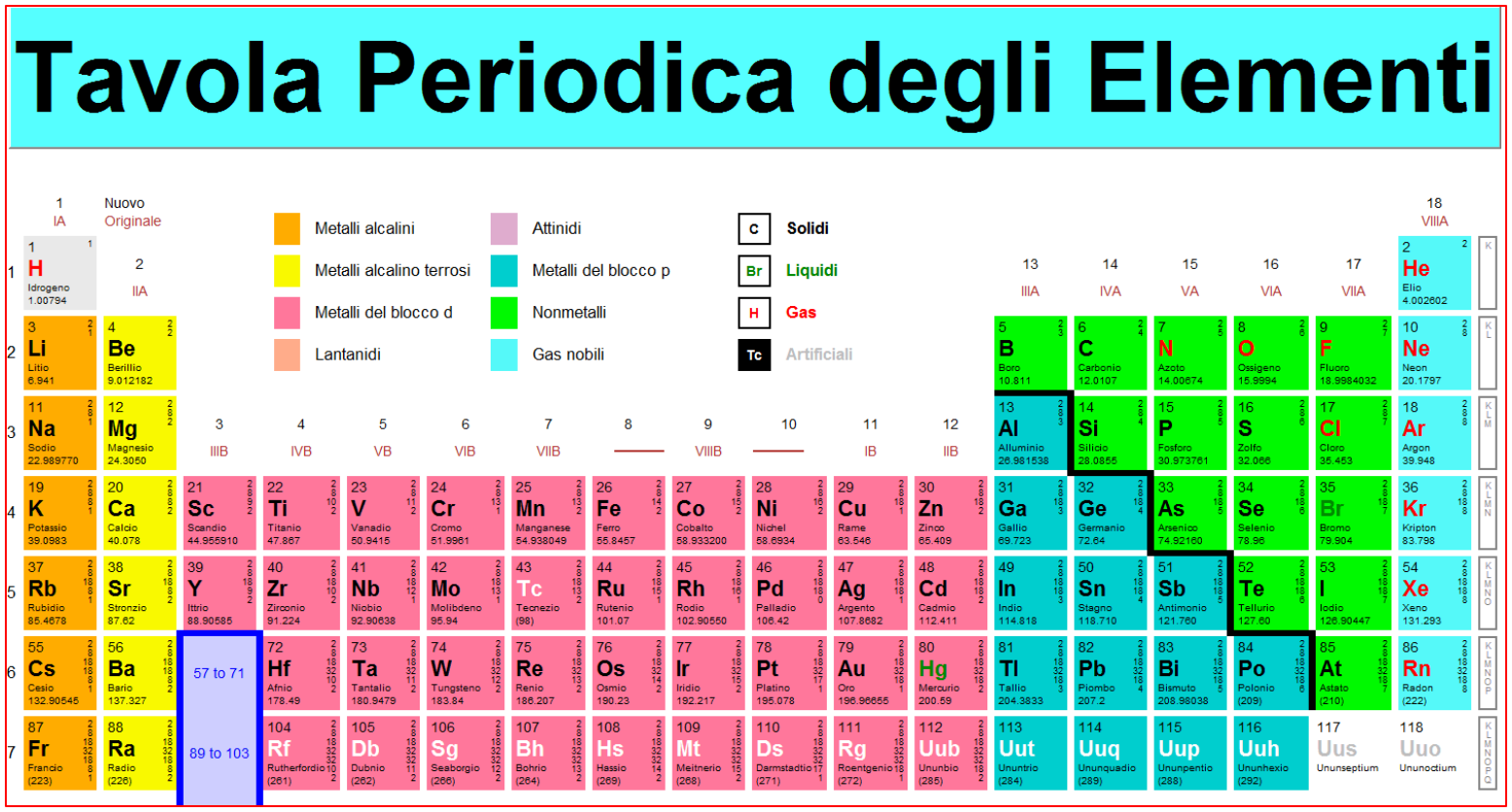
(*l*) Una quantità termodinamica si dice *estensiva* se è proporzionale all'ammontare di sostanza contenuta nel sistema in considerazione, mentre si dice *intensiva* se è indipendente da essa. Si è osservato empiricamente che, con un buon grado di approssimazione, le quantità termodinamiche sono o estensive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

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



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

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

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/mol*) 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 ideali e pari, nel Sistema Internazionale, a:

$$R = 8.314\ \ J/(mol\,K) \qquad \rightarrow \ c_P = c_V + R$$

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:

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

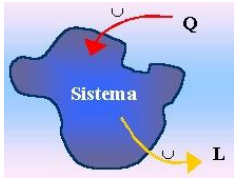
Inoltre, poichè il numero totale N di molecole di un gas è evidentemente uguale al numero *n* di moli moltiplicato per il numero di Avogadro N_A, cioè $N=nN_A$, possiamo **riscrivere la legge dei gas perfetti** in termini del numero di molecole presenti nel gas:

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

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

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

Ludwig Boltzmann (1844-1906)



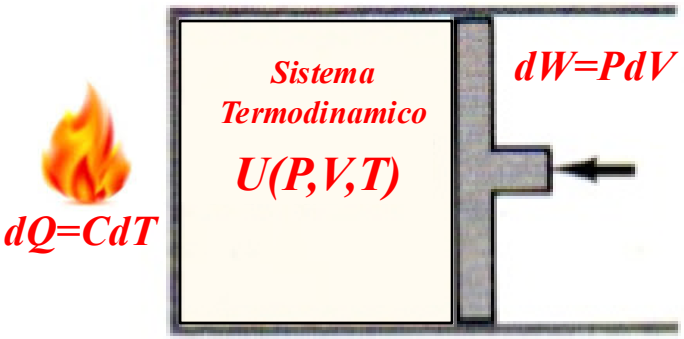
La Prima Legge della Termodinamica

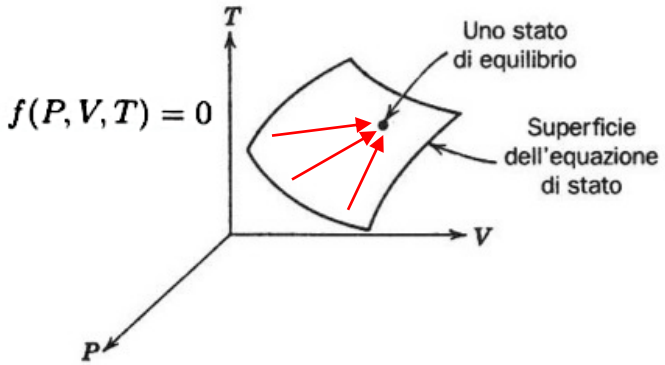
In una trasformazione termodinamica *arbitraria*, sia ΔQ la quantità netta di calore assorbita dal sistema e ΔW il lavoro compiuto dal sistema. La prima legge della termodinamica afferma che la quantità ΔU, definita da

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \tag{1.1}$$

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.

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 $\Delta U = 0$.

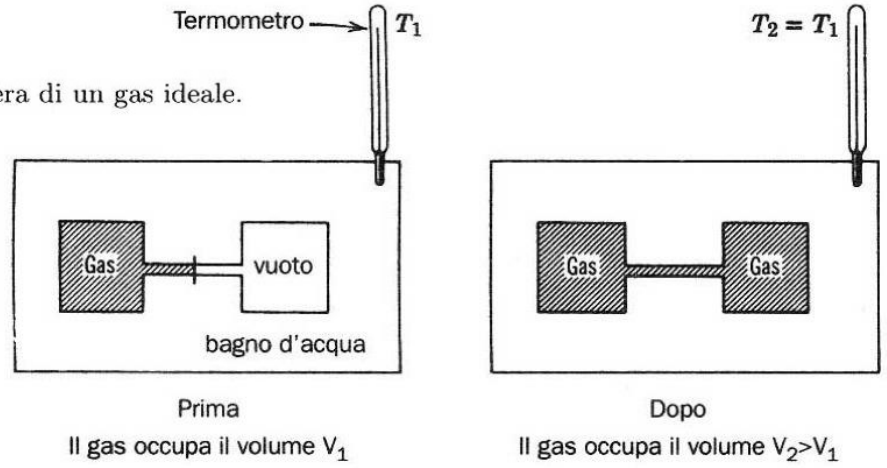


Figura 1.3
Esperimento di Joule sull'espansione libera di un gas ideale.

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 Equipartizione...)**

Applicazioni della Prima Legge

Come applicazione della prima legge, consideriamo i seguenti esempi.

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 $\Delta U = 0$.

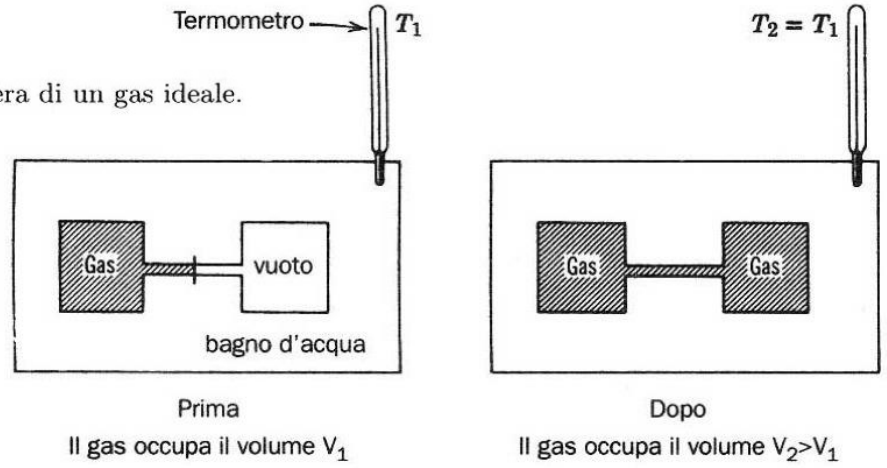


Figura 1.3
Esperimento di Joule sull'espansione libera di un gas ideale.

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:

cinetica

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

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

Deriva dal TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

Applicazioni della Prima Legge

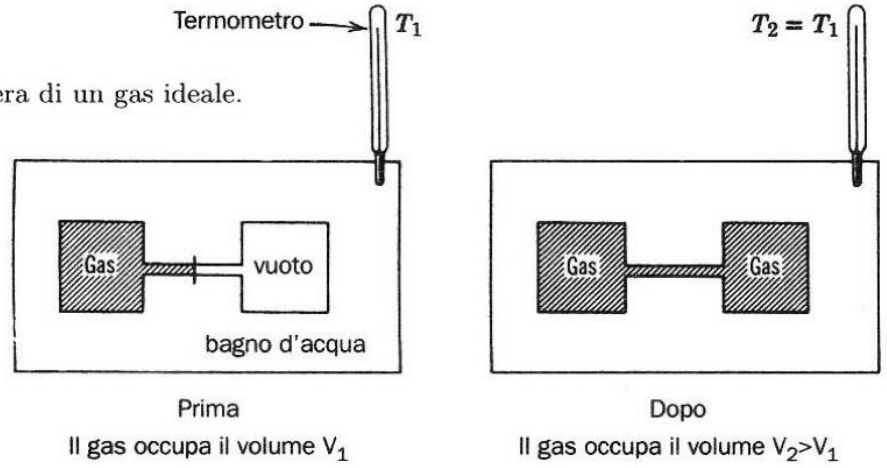
Come applicazione della prima legge, consideriamo i seguenti esempi.

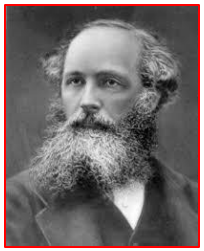
Analisi dell'esperimento di Joule sull'espansione libera di un gas ideale. L'esperimento in questione riguarda l'espansione libera nel vuoto di un gas ideale. Le situazioni iniziale e finale sono illustrate in figura 1.3.

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

TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

L.Boltzmann

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

Dalla Prima alla Seconda legge...

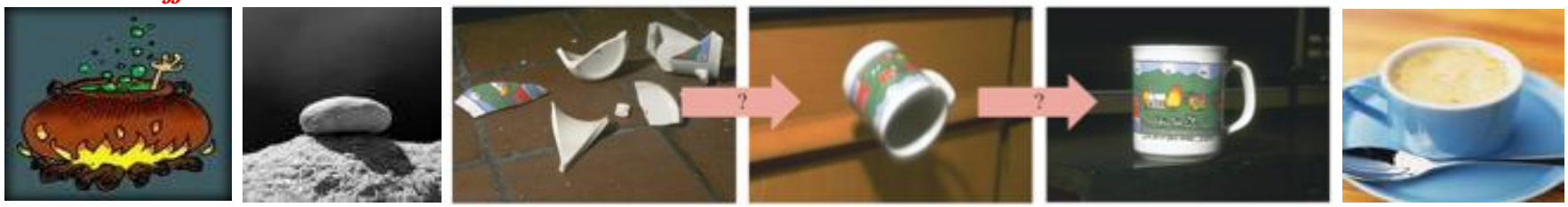
Più in generale, la *prima legge della termodinamica* **mette sullo stesso piano calore e lavoro** e stabilisce che l'energia totale (meccanica + termica) di un sistema isolato si conserva durante qualsiasi trasformazione di stato. Essa **non spiega** però:

(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).

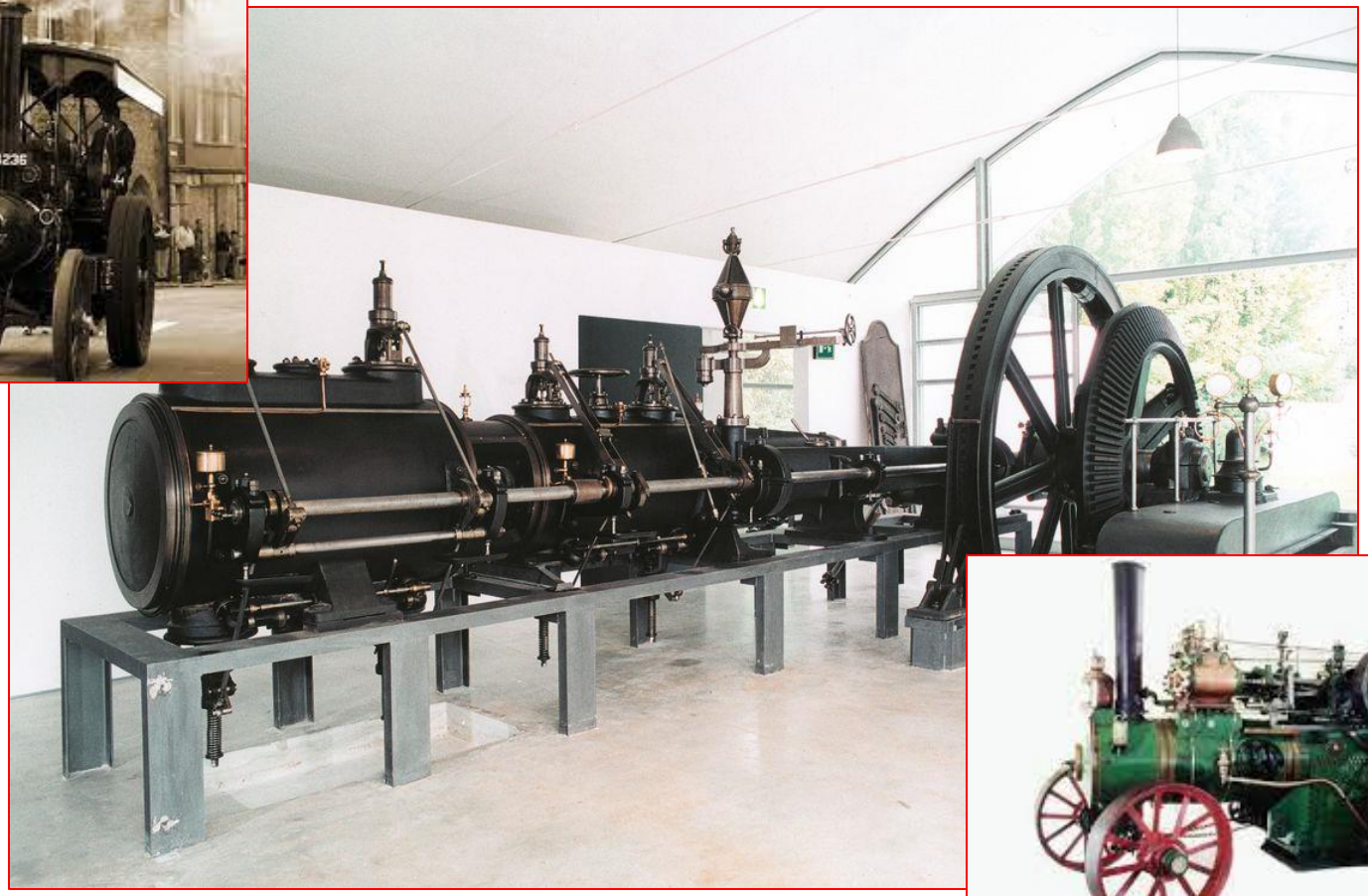
Esistono moltissimi esempi in natura di trasformazioni che avvengono solo in un verso temporale ma mai nel verso opposto: ***perché quando mettiamo una pentola sul fuoco il calore passa dal fuoco alla pentola e non viceversa? perché un sasso che cade a terra dall'alto si riscalda a causa dell'urto col 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:

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:

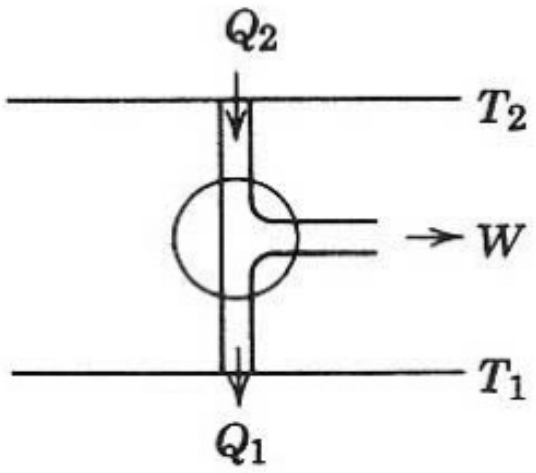
→ cosicchè $\Delta U = 0$

(*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 $T_1 < T_2$;

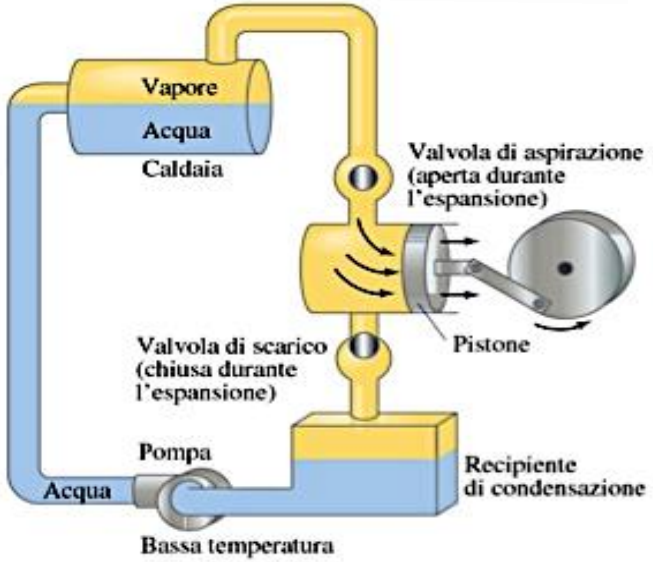
(*c*) compie un certo lavoro $W > 0$.

IRREVERSIBILE!



James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769



La Macchina di Carnot (1824)

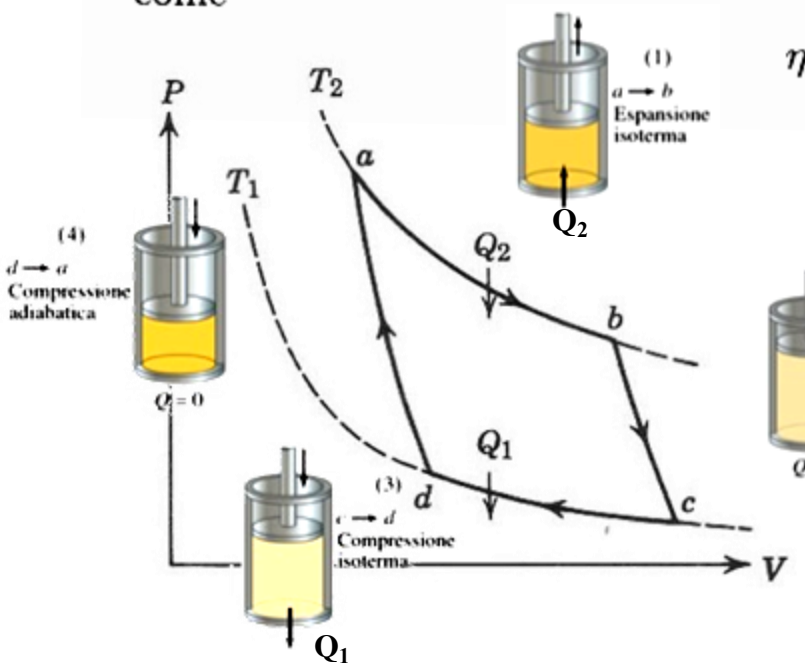
Una macchina che fa tutte le cose richieste dalla definizione in modo reversibile, viene chiamata *macchina di Carnot*. Una macchina di Carnot è costituita da una qualsiasi sostanza che subisca la trasformazione ciclica illustrata nel diagramma P-V della figura 1.4, in cui ab è un'isoterma alla temperatura 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

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

(efficienza o rendimento di una qualunque macchina termica)



Sadi Carnot (1796-1832)

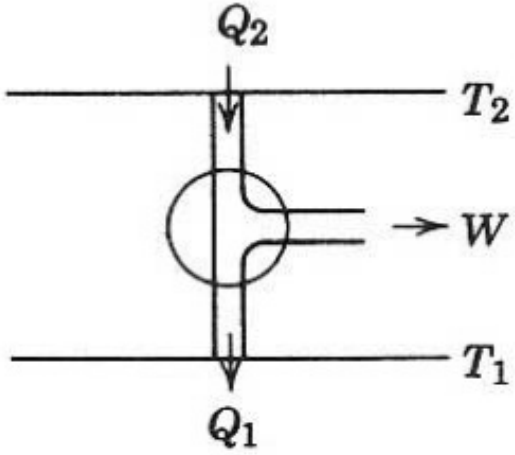


Figura 1.4
La macchina di Carnot.

Il Teorema di Carnot

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

TEOREMA DI CARNOT

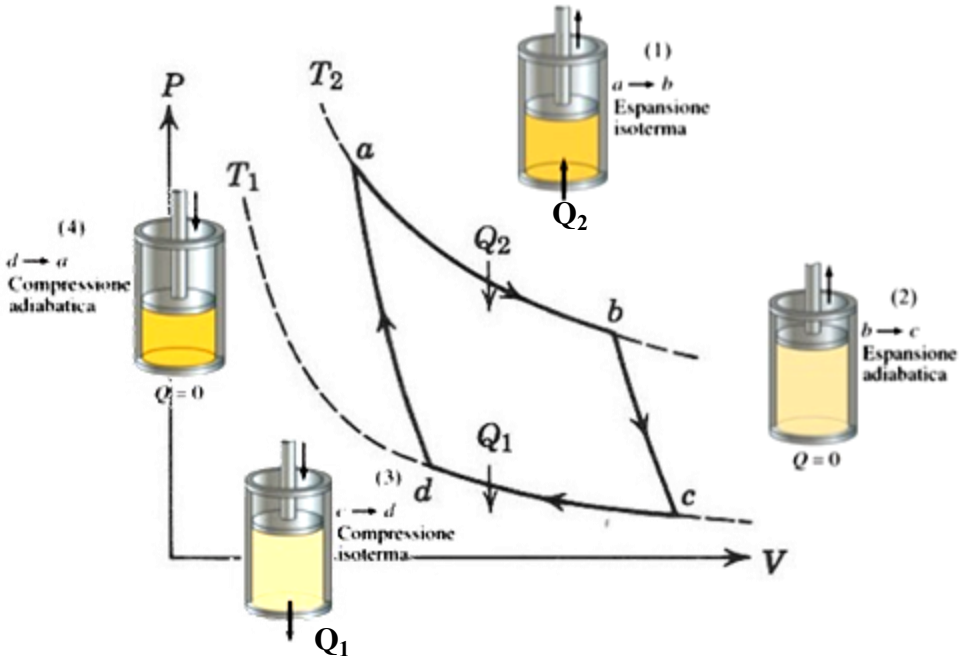
Nessuna macchina che opera tra due date temperature è più efficiente della macchina di Carnot.

COROLLARIO

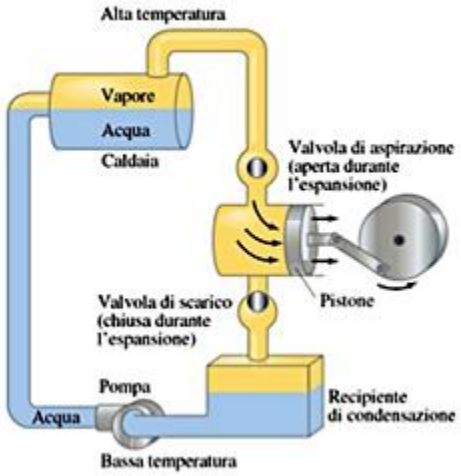
Tutte le macchine di Carnot che operano tra due date temperature hanno la medesima efficienza (ovvero il medesimo rendimento).

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

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



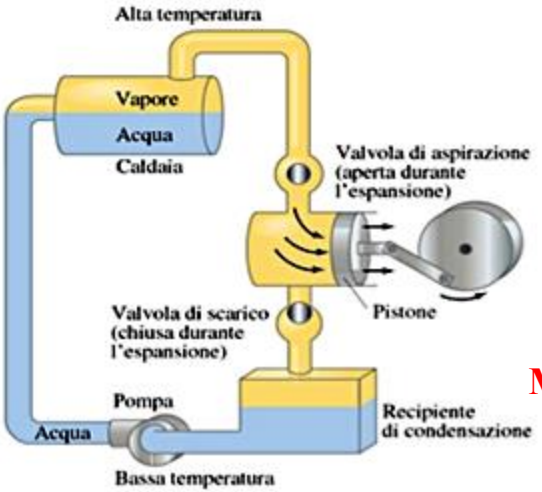
Macchina reale (a vapore)



I due enunciati della Seconda Legge

Il rendimento di una macchina di Carnot è il **limite teorico** del rendimento di qualsiasi macchina termica: le macchine reali non avranno mai un rendimento così alto (al massimo, i migliori motori riescono a raggiungere tra il 60% e l'80% del rendimento di una macchina di Carnot).

Dall'espressione del rendimento della macchina di Carnot si deduce che, a temperatura normale, **un rendimento del 100% non è comunque possibile, nemmeno per una macchina ideale**: lo sarebbe, infatti, solo se la temperatura di scarico T_1 fosse allo zero assoluto, ma sappiamo che **raggiungere lo zero assoluto è impossibile**! Dunque avremo sempre $T_1 > 0$, e di conseguenza anche $Q_1 > 0$, e quindi possiamo affermare definitivamente che non è possibile creare una macchina termica che funzioni ad una sola temperatura o, in alternativa, essendo $W = Q_2 - Q_1$, che: "**Non è possibile creare alcun dispositivo il cui solo effetto sia quello di trasformare una certa quantità di calore completamente in lavoro**".



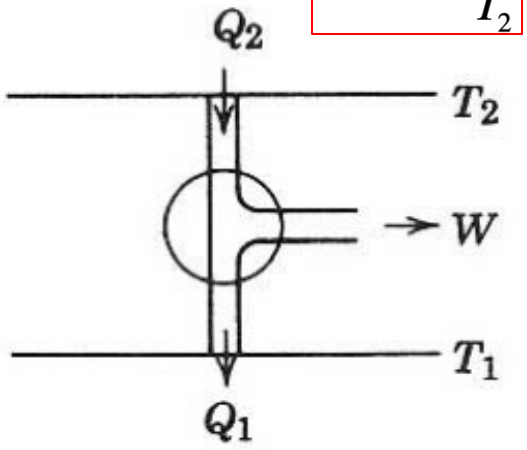
James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769

Sadi Carnot
(1796-1832)

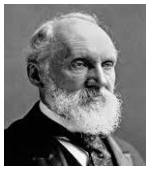
Macchina ideale
1824

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



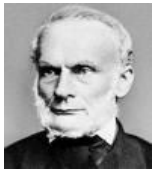
Rendimento: $\eta_{reale} \leq \eta_{ideale}$ **sempre < 1 !!!**

I due enunciati della Seconda Legge

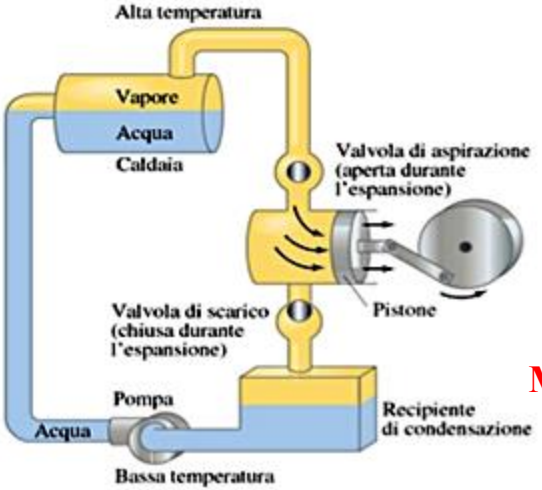


Enunciato di Kelvin. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un dato serbatoio termico e di convertirla interamente in lavoro. **(1851)**

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)**

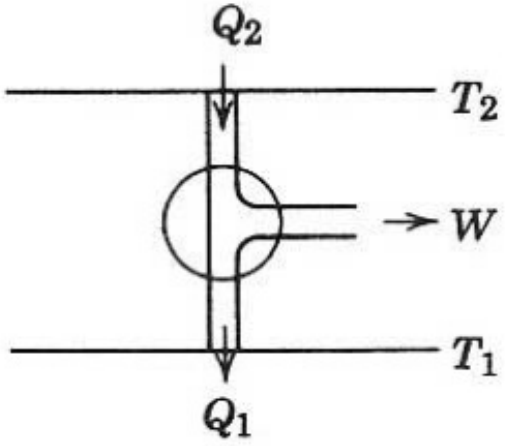


James Watt
(1736-1819)

Macchina a vapore
1769

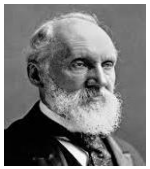
Sadi Carnot
(1796-1832)

Macchina ideale
1824



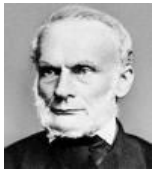
Rendimento: $\eta_{reale} \leq \eta_{ideale}$ **sempre < 1 !!!**

I due enunciati della Seconda Legge



Enunciato di 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!

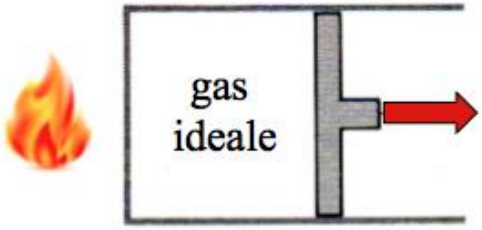


Enunciato di Clausius. Non esiste trasformazione termodinamica il cui *solo* effetto sia quello di estrarre una certa quantità di calore da un serbatoio più freddo e di trasferirla in un serbatoio più caldo. **(1850)**

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.

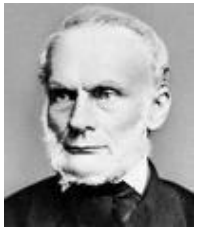
Trasformazione isoterma reversibile:

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



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**.



Rudolf Clausius (1822-1888)

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.

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 reversibili 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.