Nelle lezioni precedenti abbiamo cominciato ad occuparci delle leggi dei gas che, come abbiamo detto, sono state il primo passo nello sviluppo della termodinamica.

Le leggi dei gas mettono in relazione tra loro essenzialmente tre variabili: la ***pressione*** (*P*), il ***volume*** (*V*) e la ***temperatura*** (*T*) di un dato sistema. Queste tre grandezze vengono chiamate ***variabili di stato***: descrivono in effetti lo *stato* di un sistema (che *non* deve essere necessariamente *gassoso*).

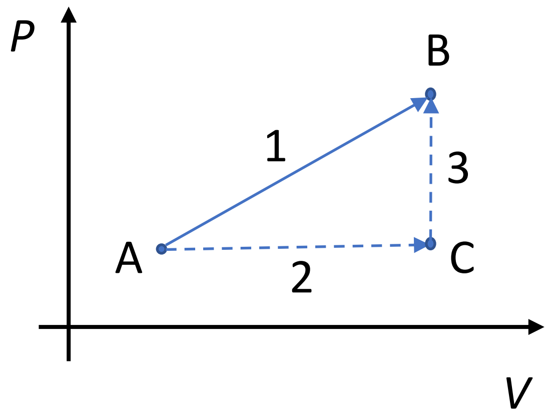
Un'altra variabile che ci servirà più avanti è di natura chimica: la ***composizione*** (*X*) del sistema. Per ora però immaginiamo di avere a che fare con un sistema chimicamente *omogeneo*, che non cambia composizione o natura chimica nel tempo, per cui la variabile compositiva diventa irrilevante (*la composizione non varia*…).

Le tre variabili di stato sono legate da *equazioni*. Per i gas ideali questa equazione (*equazione di stato*) è la ben nota ***PV=RT*** (riferita a una mole di gas, o *PV=nRT* se consideriamo un numero arbitrario *n* di moli di gas). Per i solidi abbiamo anche visto l'equazione di stato di *Murnaghan* che mette in relazione *P* e *V* a una temperatura *fissata* (a cui corrisponde un valore specifico del *bulk modulus* K_0).

Al livello più elementare, la termodinamica si occupa di descrivere come *varia* lo stato del sistema nel corso di determinate *trasformazioni* che *comportano apporti* di ***energia***; gli stati che il sistema assume durante queste trasformazioni sono descritti dalle variabili di stato che *continuano ad essere legate dall'equazione di stato*.

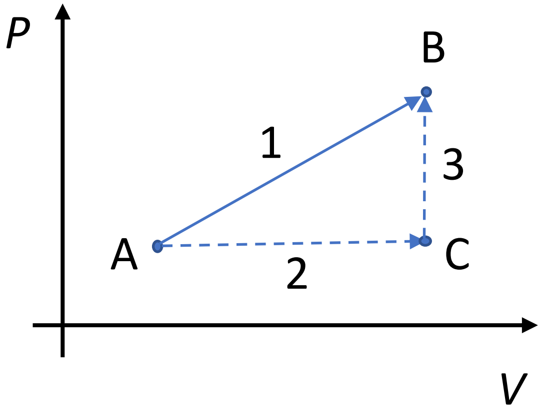
Nel discorso è entrata una nuova grandezza: l'***energia!***

L'**energia** (simbolo ***U***) è una di quelle grandezze che chiamiamo ***funzioni di stato***: non è una grandezza *elementare* come lo sono le variabili di stato, ma è piuttosto *una grandezza che dipende dalle variabili di stato*. Non a caso si chiama *funzione di stato* perché ***dipende unicamente dallo stato del sistema*** (e quindi dalle variabili di stato) e *non dal modo in cui quello stato del sistema è stato raggiunto*: vedremo tra breve che esistono invece grandezze che *non* sono funzioni di stato perché il loro valore *dipende* dal *modo* in cui lo stato del sistema è raggiunto o, in altre parole, dipendono dal tipo di trasformazione che il sistema ha compiuto.



Per esempio (figura a sinistra), potrei portare un sistema gassoso ideale dallo stato A allo stato B seguendo il percorso *diretto* 1 (in cui cambiano contemporaneamente *P*, *V* e *T*, con $T = PV/R$; oppure potrei arrivare a B passando dal punto intermedio C, seguendo l'*isobara* 2 (*isobara*: pressione *costante*) e successivamente l'*isocora* 3 (*isocora*: volume *costante*)

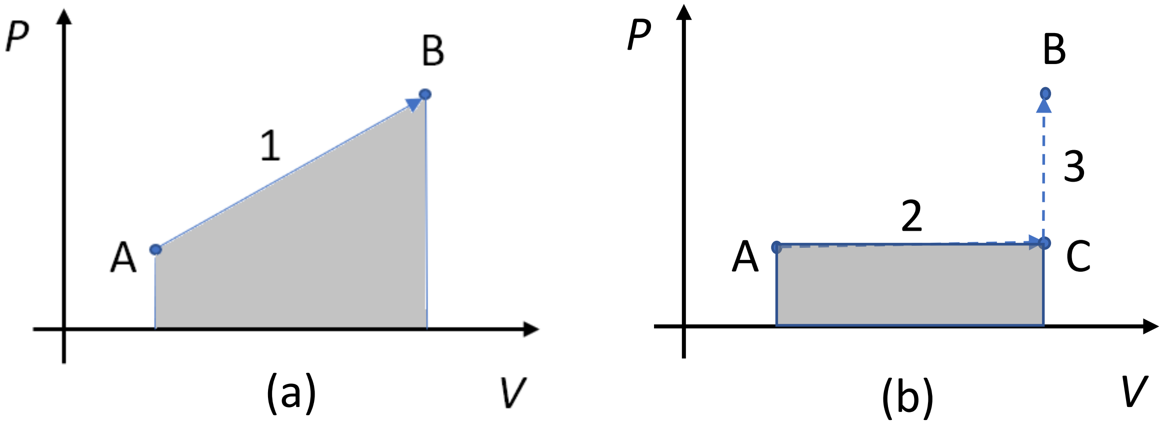
La differenza di energia U(*B*)-U(*A*) non dipende dal percorso (1 oppure 2+3) seguito per passare da A a B



Tuttavia l'*energia totale* ***U*** si compone, come vedremo, da più componenti…
Una di queste è il ***lavoro L***; l'altra è il ***calore Q***. La somma degli apporti di ***Q*** ed ***L*** è pari alla variazione di *U* passando da A a B, ma proprio i singoli contributi ***Q*** ed ***L*** *dipendono* dal percorso 1, oppure 2+3.

Come vedremo, il *lavoro* è esattamente uguale all'*area* sottesa da una curva che esprime una trasformazione nel campo *P*/*V*.

Se la trasformazione avviene lungo il percorso 1 [si veda la figura (a) a fianco], il *lavoro* (*area in grigio*) è visibilmente *maggiore* di quello che si ha lungo il percorso 2+3 [figura (b); il passaggio 3, da C a B, *non* comporta *lavoro* perché la variazione di volume implicata è *nulla*]



L* e *Q* non corrispondono dunque a funzioni di stato** perché, a differenza di *U*, ***la loro quantità dipende da come la trasformazione viene effettuata. Molto *schematicamente*:

$\Delta U = U(\mathrm{B}) - U(\mathrm{A}) = Q + L \longrightarrow Q = \Delta U - L$

Quindi,

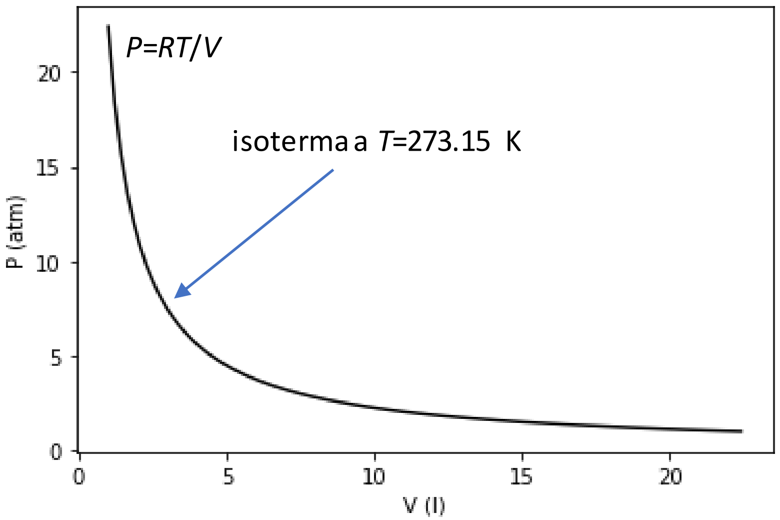
- per il percorso 1 abbiamo $Q(1) = \Delta U - L(1)$
- per il percorso 2+3: $Q(2+3) = \Delta U - L(2+3)$

Poiché $L(1) > L(2+3)$, avremo anche $Q(1) < Q\,(2+3)$

Dovremo adesso occuparci di cosa siano l'energia, il lavoro e il calore (quanto visto faceva riferimento alle vostre nozioni pregresse, forse *intuitive*, su queste grandezze), ma prima serve ancora una chiarificazione molto importante e centrale su cosa si intenda con *trasformazione termodinamica*.

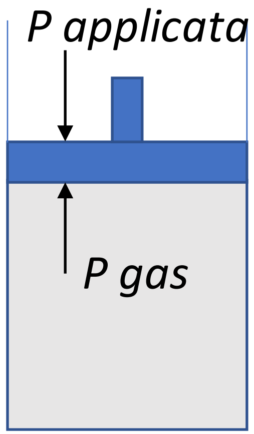
Una ***trasformazione termodinamica*** è intesa come una ***successione di stati di equilibrio***:

come premessa immaginiamo sempre un ***sistema*** circondato da un ***ambiente esterno*** con il quale sia in ***equilibrio***, dove per ***equilibrio*** intendiamo una *condizione* nella quale *i loro rispettivi stati non subiscano variazioni nel tempo*.
Possiamo poi immaginare di passare da uno stato A a uno stato B procedendo per passi *infinitesimali* in modo che, ad ognuno di questi passi, il sistema sia in equilibrio con l'ambiente.

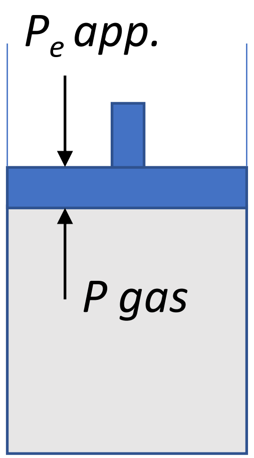


Per esempio, immaginiamo di far compiere al sistema un'*espansione isoterma* (sia questo sistema un gas ideale contenuto in un cilindro munito di uno stantuffo, sul quale possiamo esercitare una data pressione P). Questa trasformazione, nello spazio P/V segue la curva (ramo di *iperbole*) illustrata a sinistra per T=273.15 K (volume in litri e pressione in atmosfere): $P=RT/V$

Affinché il gas si mantenga a *temperatura costante* nel corso dell'espansione, dovremmo anche *fornire calore*. Ma questo è un altro discorso…



Per poter trattare di questa espansione con gli strumenti della termodinamica dobbiamo far sì che la pressione applicata (*esterna*) sia sempre *uguale* alla pressione del gas (*interna*) per ogni stadio dell'espansione. Chiamiamo questa trasformazione ***reversibile***.



Se invece l'espansione fosse fatta applicando una pressione esterna (P_e) *costante* e *minore* della pressione del gas (P), la trasformazione sarebbe *spontanea* (***irreversibile***) e proseguirebbe *da sola* con un aumento del volume del gas fino a che la sua pressione P sia scesa fino al valore della pressione esterna P_e. Raggiunta $P=P_e$, il sistema sarebbe giunto all'*equilibrio* e l'espansione si arresterebbe.

Si noti che, essendo la pressione una forza per unità di superficie, l'uguaglianza di pressioni implica l'uguaglianza di forze, che hanno però segno opposto per cui la loro somma vettoriale è nulla: un sistema su cui non agiscono forze è in effetti in equilibrio meccanico.

Ebbene, su una trasformazione spontanea siffatta, non possiamo applicare le leggi della termodinamica dell'equilibrio per calcolare il lavoro e il calore scambiato dal sistema nel corso dell'espansione; questo perché *la trasformazione non consiste di una successione di stati di equilibrio*: solo nel punto finale dove $P=P_e$ si ha l'equilibrio, ma in ogni altro momento dell'espansione la differenza *finita* (*non infinitesima*) tra la pressione interna e quella esterna implica una condizione di *non equilibrio* con l'ambiente esterno.

In pratica, la trasformazione deve essere sufficientemente ***lenta*** in modo da consentire, *istante per istante*, il raggiungimento dell'equilibrio con l'ambiente esterno. Il concetto di *lentezza* è *relativo al* ***tempo di rilassamento*** *del sistema medesimo (cioè il tempo impiegato dal sistema per equilibrarsi)*: ***possiamo considerare reversibile una trasformazione che avvenga con tempi più lunghi rispetto al tempo di rilassamento del sistema***, cosa abbastanza *comune* nelle Scienze della Terra, dati i tempi solitamente lunghissimi delle trasformazioni geologiche.

Abbiamo parlato di *energia U* (detta *energia interna*), di *lavoro* e di *calore*, ma ***cosa è davvero l'energia***?

Provate a riflettere su questa cosa e rispondere alla domanda su cosa sia l'energia, basandovi su quello che avete studiato nei corsi di fisica (potete anche andare a riprendere il libro di testo di fisica per cercarvi la risposta…).

Non è una domanda banale e neanche una a cui sia facile rispondere. Si tratta però di una questione importante visto il ruolo centrale che l'energia gioca in termodinamica.

Prima di proseguire, prendetevi il tempo necessario per riflettere sulla questione… non passate immediatamente alla slide successiva *solo perché vi sembra di non saper rispondere*!

Avete riflettuto abbastanza su ciò che ritenete sia l'energia?

E' probabile che non siate pervenuti a una conclusione circa la natura *intrinseca* dell'energia; possibile che siate arrivati a un *elenco* di *forme* di energia: *energia cinetica*; *energia potenziale*; *calore…*

Di alcune forme di energia ricorderete forse il modo di calcolarle; per esempio, un corpo di massa *m*, che si muova con velocità costante *v*, ha *energia cinetica* pari a $1/2\ mv^2$.

Una definizione già abbastanza *evoluta*, che si insegna nei corsi di fisica, dice che *l'energia è la capacità di produrre lavoro* e, a propria volta, il *lavoro* sarebbe il *prodotto della forza nella direzione dello spostamento*… Tutto *giusto, ci mancherebbe*! Ma che *senso* ha tutto questo? Perché i fisici hanno sentito il *bisogno* di *inventare* il concetto di *lavoro* e poi l'hanno messo in relazione con l'energia?

La questione è di natura molto *pratica*: i fisici *inventano* grandezze, e gli danno una definizione matematica, allo scopo di risolvere più o meno facilmente dei problemi come quello, ad esempio, di predire il moto di un oggetto sotto l'azione di una certa *forza*: devono perciò, nota una forza F agente sull'oggetto, trovare la traiettoria $x(t)$ percorsa dall'oggetto nello *spazio-tempo*.

Per far questo si ha a disposizione ***l'equazione di Newton***: ***F = ma***, dove a è l'accelerazione dell'oggetto.

Sappiamo che, per definizione, a è la *derivata prima* della velocità v rispetto al tempo: $a = dv/dt$. Perciò potremmo cominciare col determinare la funzione $v(t)$ integrando l'equazione di Newton tra due estremi temporali t_0 e t (lavorando in 1 dimensione spaziale anziché 3):

$$\boldsymbol{m\frac{dv}{dt} = F \;\rightarrow\; dv = \frac{F}{m}dt \;\rightarrow\; \int_{v_0}^{v} dv = \frac{1}{m}\int_{t_0}^{t} F dt \;\rightarrow\; v = v_0 + \frac{1}{m}\int_{t_0}^{t} F dt}$$

essendo v_0 la velocità (*iniziale*) all'istante t_0.

In questo modo, calcolando l'integrale di F, otterremmo la funzione $v(t)$ che, integrata in t, ci fornirebbe $x(t)$, essendo v la derivata di x rispetto al tempo. *Problema risolto*! Ma… ma dovremmo essere in grado di integrare F sul tempo t, cosa possibile ammesso di conoscere F come funzione di t… Si dà il caso che spesso *non sia così*: molto spesso F è data come funzione della posizione x e non del tempo t; se conoscessimo $x(t)$, potremmo *convertire* $F(x)$ in $F[x(t)]=F(t)$, ma questo implica appunto avere già $x(t)$ che è proprio la soluzione del problema che dobbiamo risolvere…

Che si fa allora?

Se non abbiamo *F*(*t*) ma abbiamo invece *F*(*x*), tutto quello che *sappiamo* fare è calcolare l'integrale di *F* rispetto a *x*, invece che rispetto a *t*. Non sappiamo se ciò ci possa servire… *però proviamo*!

$$\int_{x_0}^{x} F(x)dx = \int_{x_0}^{x} ma\,dx = m\int_{x_0}^{x} \frac{dv}{dt}dx = m\int_{x_0}^{x} dv\frac{dx}{dt} = m\int_{v(x_0)}^{v(x)} v\,dv = \frac{1}{2}m\left[v(x)^2 - v(x_0)^2\right]$$

$dx/dt = v$

Abbiamo quindi potuto esprimere quell'integrale della forza *F* su *x* (*x* è lo *spostamento*) come la differenza di due termini del tipo 1/2 mv^2 a cui si dà il nome di ***energia cinetica*** (***E_c***)

All'integrale $\int_{x_0}^{x} F(x)dx$ (*forza per spostamento*) diamo il nome di ***lavoro*** (***L***).

In sostanza, abbiamo inventato una grandezza (*lavoro*) che sappiamo calcolare se conosciamo *F* in funzione di *x*, e che è pari alla differenza dell'*energia cinetica* dell'oggetto (grandezza *inventata* a propria volta), calcolata nelle due posizioni *x* e x_0

$$L = E_c(x) - E_c(x_0) \;\; \rightarrow \;\; E_c(x) = L + E_c(x_0)$$

Tutto questo discorso per dire che l'*energia*, il *lavoro* e molte altre grandezze, non hanno un'esistenza *oggettiva*: sono grandezze inventate allo scopo di risolvere dei problemi pratici.
E' solo la familiarità che abbiamo acquisito con il termine *energia* (per l'uso colloquiale che se ne fa usualmente) che ci induce ad attribuirgli un significato *intrinseco* e un'esistenza oggettiva.

Naturalmente quello che abbiamo visto fino a qui, con le definizioni di *lavoro* e di *energia cinetica*, è solo una parte della storia… c'è molto di più! In particolare, c'è la costruzione di una grandezza che chiamiamo ***energia totale*** che possiamo esprimere come *somma* di vari contributi oltre a quello *cinetico*, che è una *costante* (per un dato sistema *isolato*) sotto condizioni molto *generali*.

L'invenzione di grandezze *costanti* (*costanti del moto*) è estremamente importante in fisica: a una grandezza che si conserva possiamo sempre far corrispondere un'equazione ben precisa: quella appunto che esprima la sua costanza al variare delle grandezze usate per descrive il sistema nella sua *evoluzione*. La *costanza dell'energia*, la *costanza del momento*, la *costanza del momento angolare*, sono tutte condizioni che ci servono per *scrivere equazioni* che, a loro volta, ci consentono di risolvere problemi.

In termodinamica, noi siamo particolarmente interessati all'energia totale di un dato sistema, e alla variazione di questa energia totale si considerano, di norma, due contributi: il *lavoro* e il *calore*.

Del *lavoro* abbiamo già parlato, e abbiamo trovato la relazione che esiste tra questa grandezza e una delle componenti dell'energia (energia cinetica).

Il *calore* un tempo veniva considerato come una sorta di *fluido*, una sostanza vera e propria (il *calorico*) che poteva *fluire* tra corpi diversi a contatto, alterandone la temperatura. In seguito è stato riconosciuto come forma di energia.

La costanza dell'energia totale del sistema, in termodinamica, prende il nome di *primo principio*.

L'energia totale di un sistema può cambiare solo a seguito di *apporti* dall'ambiente esterno, sotto forma di calore e/o di lavoro (e anche di *materia*, ma per adesso consideriamo solo *sistemi chiusi* che possono al più scambiare energia ma *non* materia). Per un sistema isolato, l'energia totale (U) è una costante e quindi per una trasformazione *infinitesima* che avvenga entro il sistema possiamo senz'altro scrivere l'equazione $dU = 0$.

Il primo principio è discusso sulle dispense a cui si rimanda, per ora, fino alla sezione 1.1.1.