

Nelle lezioni precedenti abbiamo formulato il primo principio della termodinamica, definendo l'energia interna  $U$  di un sistema come funzione di volume ( $V$ ) ed entropia ( $S$ ), in modo che

$$dU(S, V) = TdS - PdV$$

L'entropia è stata definita attraverso un'espressione differenziale:  $dS = \delta Q/T$

In particolare, avevamo scoperto che, a differenza di  $\delta Q$ , la variazione dell'entropia non dipende dal cammino percorso dal sistema nel passaggio da uno stato iniziale a uno finale ( $dS$  è un differenziale esatto). Questo implica l'esistenza di una grandezza  $S$ , appunto l'*entropia*, che è una funzione di stato (dipende solo dallo stato del sistema e non dal modo in cui questo sia stato raggiunto).

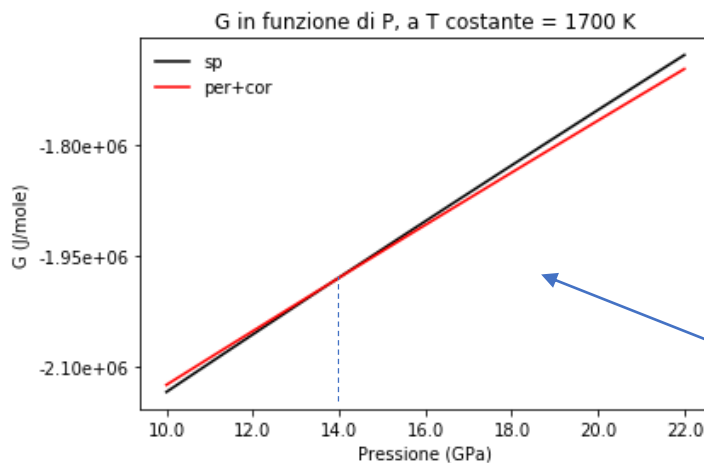
Tutto ciò ci ha consentito di passare da una scrittura  $dU = \delta Q + \delta L$ , che implica differenziali *non esatti*, a una scrittura in cui compaiono solo differenziali *esatti*.

Al netto di questo, un **sistema isolato** è per definizione un **sistema che non scambia energia** (e materia) con un ambiente esterno; non scambiare energia significa **non scambiare calore** ( $\delta Q = 0$ ) e **non fare o ricevere lavoro dall'ambiente esterno** ( $\delta L = 0 \rightarrow -PdV = 0 \rightarrow dV = 0$ ). Quindi, **per un sistema isolato,  $dU = 0$  per qualunque trasformazione che possa avvenire al suo interno**. Questo è il *principio di conservazione dell'energia*.

Abbiamo poi anche visto come definire delle altre grandezze che siano funzioni di stato e che abbiano lo *stesso contenuto informativo di U*, ma che dipendano da variabili di controllo *diverse da S e V*, che siano più adatte per descrivere i nostri sistemi che isolati *non sono*. Questo è stato possibile usando le *trasformate di Legendre*. Attraverso queste trasformate, abbiamo definito:

- l'entalpia:  $H(S, P) = U + PV$
- l'energia libera di Helmholtz:  $F(T, V) = U - TS$
- l'energia libera di Gibbs:  $G(T, P) = H - TS$

Abbiamo poi imparato a usare  $G$  e le sue variazioni con  $T$  e  $P$  ( $dG = VdP - SdT$ ) per una serie di considerazioni e previsioni sugli equilibri di fasi minerali: anticipando ciò che impareremo nelle prossime lezioni, data una certa *composizione chimica globale*, in date condizioni di pressione e temperatura, è più stabile la fase minerale (o l'insieme di fasi minerali) che presenta l'energia libera più bassa tra tutte quelle possibili *fissata la chimica globale*.



Per esempio, se ho le componenti  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , posso chiedermi se in date condizioni  $P/T$  sia stabile l'insieme periclase (MgO) + corindone ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oppure lo spinello ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ): tutto ciò che devo fare è calcolare le energie libere  $G_{\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3}(P, T)$  e  $G_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}(P, T)$  e vedere quale è quella più bassa.

A 1700 K, dove è stabile lo spinello e dove il periclase + corindone?

Ma adesso dobbiamo chiederci il ***perché l'energia libera di Gibbs determina le condizioni di stabilità relativa*** delle diverse fasi minerali (nel campo  $P/T$ ). In effetti ho dato per *assunto* il criterio su  $G$ , e ho mostrato come usarlo, ma non ne ho ancora dato una giustificazione...

Qui entra in gioco il *secondo principio della termodinamica*.

In questa prima fase torniamo ai sistemi isolati (in tal caso,  $U$  è la funzione dell'energia appropriata da utilizzarsi) ed è essenziale ricordarci di quanto abbiamo premesso più o meno all'inizio del modulo di termodinamica: *la termodinamica tratta delle trasformazioni reversibili di un sistema, cioè di quelle trasformazioni in cui, istante per istante, il sistema si trova all'equilibrio con l'ambiente esterno*.

Ora, non solo qui ma anche in tutti i corsi di fisica, si va ripetendo che ***l'energia di un sistema isolato è una costante*** (l'ho anche scritto nella prima slide di questa presentazione). *Giusto?*

Quindi, da un punto di vista molto generale, *cosa determina una trasformazione (e la direzione in cui avviene) in un dato sistema?*

Per esempio, considerate un atomo isolato che si trovi in uno *stato elettronico eccitato*: normalmente un atomo in quello stato *decade* in pochi *nanosecondi* nello *stato elettronico fondamentale* con l'*emissione di un fotone* di energia corrispondente alla differenza delle energie dello stato eccitato ( $E_{ec}$ ) e di quello fondamentale ( $E_f$ ):

$$E_{ec} - E_f = h\nu$$



energia del fotone di frequenza  $\nu$ ;  
 $h$  è la costante di Planck

Ecco, *perché si ha questo decadimento? Se chiedete in giro*, molto spesso vi viene risposto che il decadimento si ha perché, in *Natura*, *tutto tende allo stato di minima energia* e quindi, poiché l'atomo nello stato eccitato ha un'energia maggiore di quella che ha nello stato fondamentale, è ovvio osservarne il decadimento...

***Ovvio!???*** ***Ma non abbiamo forse appena detto che in un sistema isolato l'energia è una costante!?***

Vediamo qui che l'energia prima del decadimento è  $E_{ec}$ ; dopo il decadimento, l'energia è  $E_f + h\nu$  (non possiamo *dimenticarci* dell'esistenza del fotone...), ma  $E_f + h\nu$  è esattamente uguale a  $E_{ec}$  (e ci mancherebbe ancora che non lo sia...), ***quindi è proprio vero che l'energia del sistema (isolato) non cambia nelle trasformazioni (spontanee) del sistema medesimo***. Il nostro sistema è *l'atomo nello stato eccitato*, prima del decadimento, e *l'atomo nello stato fondamentale più il fotone*, dopo il decadimento.

In sostanza, *il criterio di minima energia per le trasformazioni spontanee di un sistema isolato è assolutamente falso!*

Tuttavia è *vero* che l'atomo eccitato decade spontaneamente (e in un tempo molto breve) nello stato fondamentale.

Allora, se non possiamo e *non dobbiamo* usare il criterio di minima energia, dovrebbe esserci un qualche altro criterio che ci consenta di prevedere la direzione con cui possono avvenire le trasformazioni spontanee in un sistema isolato.

È qui che entra in gioco il *secondo principio della termodinamica*.

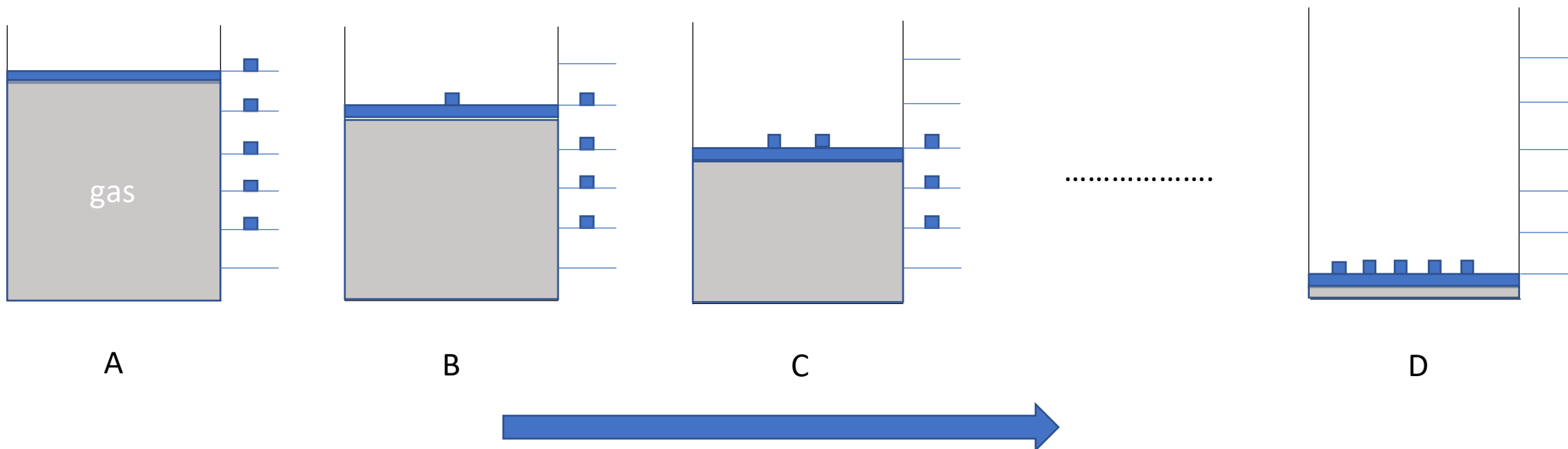
Abbiamo parlato di *trasformazioni reversibili*: trasformazioni che avvengono come *successioni di stati di equilibrio*; trasformazioni per le quali *un cambiamento infinitesimo delle variabili di controllo*, in una direzione o nella direzione *opposta*, causa la *progressione* o la *retrocessione* della trasformazione medesima (per questo si chiamano *reversibili*: in ogni punto del percorso di trasformazione, si può decidere di tornare indietro *semplicemente* cambiando il *segno* della variazione *infinitesima* di una delle variabili di controllo).

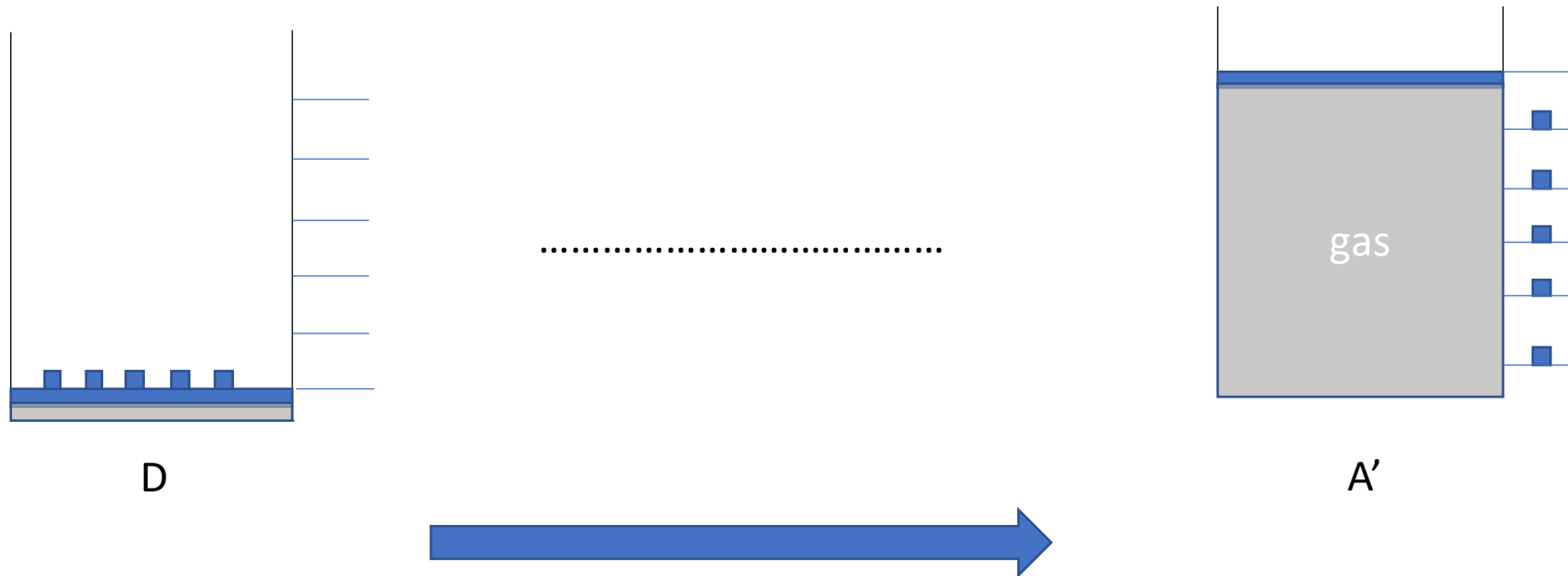
***Ma è così che avvengono le trasformazioni spontanee?*** Sono così *lente* da dar modo al sistema di *equilibrarsi* in ogni istante lungo il suo percorso? No... di solito le *trasformazioni spontanee non sono affatto reversibili!* Una volta che *partono*, arrivano fino in fondo senza tornare indietro... Si parla in tal caso di ***trasformazioni irreversibili***.

Nella slide successiva vediamo all'opera una trasformazione reversibile in un sistema modello molto semplice: un gas in un recipiente... e ne vedremo poi la controparte *spontanea (irreversibile)*.

Consideriamo un gas contenuto in un contenitore munito di un coperchio *scorrevole* avente un certo *peso* che mantiene il gas a una data pressione (situazione A). Alla destra del recipiente ci sia una serie di *scaffali* con sopra dei piccoli *pesi*. Nell'*idealizzazione* del processo (*adiabatico*) che vogliamo illustrare (*compressione*) questi scaffali sono in numero *infinito* e il peso che ciascuno porta è *infinitesimo*. Cominciamo a spostare, *uno alla volta*, questi pesi sulla superficie del coperchio: questo si abbassa progressivamente (situazioni B, C,...), con la pressione del gas che aumenta in modo identico alla pressione esercitata dal coperchio che diventa via via più *pesante* man mano che ci si sposta verso destra. Arrivati in D, il processo di compressione *adiabatica reversibile* sarà compiuto.

È chiaro che possiamo tornare indietro, da D verso A, rimuovendo *uno ad uno* i pesi dal coperchio, facendoli via via scivolare sullo scaffale vuoto posto (*approssimativamente*) alla stessa altezza del coperchio.

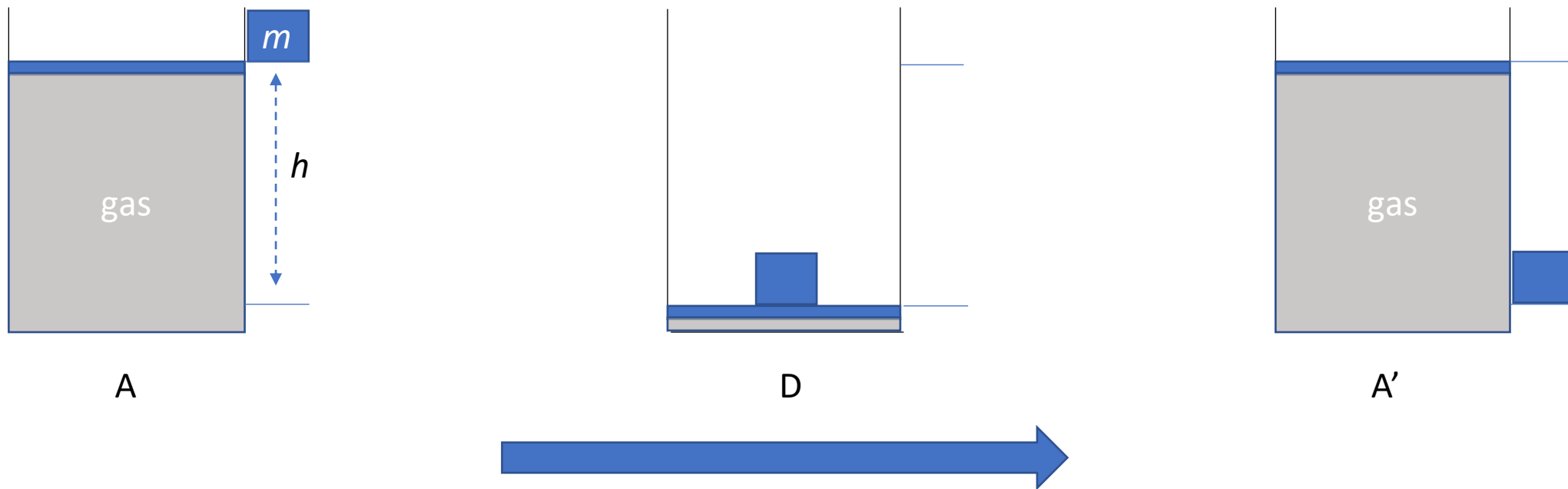




Al termine della trasformazione *inversa* ( $D \rightarrow A'$ ) ci ritroveremmo col sistema *quasi* esattamente nella condizione a cui si trovava inizialmente ( $A'$ ). Il *quasi* è dovuto al fatto che, in  $A'$ , lo scaffale più in alto è vuoto e quello più in basso è occupato, al contrario di quanto si aveva nella situazione iniziale  $A$  della slide precedente; tuttavia poiché gli scaffali sono posti a distanza infinitesime e i pesi sono pure infinitesimi, la differenza tra  $A$  ed  $A'$  è *infinitesima*, e può essere resa piccola quanto si vuole in un processo *al limite* per cui il numero di scaffali tenda ad *infinito*.

Immaginiamo adesso di avere molta *fretta* e di volere compiere i diversi passaggi  $A \rightarrow D \rightarrow A'$ , già visti nelle slide precedenti, in modo *sbrigativo*, lasciando due soli scaffali e un unico peso ( $m$ ) che sia la somma di tutti i pesi dell'esempio precedente.

Partiamo da A, spostiamo il grosso peso sul coperchio e aumentiamo la sua pressione non più di una quantità infinitesima... il gas si comprime *velocemente* fino alla situazione D e, per tutto il percorso di compressione, la sua pressione è *inferiore* a quella esercitata dal coperchio... in altre parole, per tutto il percorso fino a D, il gas nel recipiente *non* ha una pressione uguale a quella esterna imposta: la compressione *non* è perciò *reversibile*. Adesso, togliamo *improvvisamente* il peso dal coperchio facendolo scivolare sullo scaffale posto a lato, in basso, e il sistema si trova nuovamente squilibrato: l'alta pressione del gas rispetto a quella esterna causa la sua espansione (*irreversibile*) fino a raggiungere la situazione A'.





Adesso, però, la differenza tra A e A' non è più *infinitesima* come nel caso *reversibile*: in A il peso (*grande*) è posto alla sommità del recipiente; in A' il peso è invece posto sullo scaffale più basso.

Se il peso ha massa  $m$  e la distanza, in altezza, dei due scaffali è  $h$ , volendo ripristinare esattamente la situazione A, dobbiamo spostare la massa  $m$  sullo scaffale superiore, facendo un *lavoro* (*forza per spostamento*) pari a  $mgh$  dove  $g$  è l'accelerazione gravitazionale.

Consideriamo allora il lavoro *netto* che si esplica nel ciclo  $A \rightarrow A$ :

- nel **caso reversibile** il lavoro totale è *nullo*: il lavoro compiuto *sul* sistema (in fase di compressione  $A \rightarrow D$ ) è esattamente uguale al lavoro fatto *dal* sistema (in fase di espansione  $D \rightarrow A$ , avendo identificato A' con A data la loro differenza *infinitesima*).
- Nel **caso irreversibile** dobbiamo tenere conto del lavoro  $mgh$  che facciamo *noi* nello spostare il peso sullo scaffale in alto per ripristinare lo stato iniziale A, quindi è chiaro che il lavoro complessivo deve essere positivo (siamo noi che facciamo lavoro sul sistema che è costituito dal gas, il recipiente, più il peso).

**Se consideriamo un processo simile (*irreversibile*) inserito nel ciclo di una macchina termodinamica, il lavoro che questa può produrre è dunque inferiore a quello della medesima macchina fatta funzionare in condizioni reversibili**; infatti al lavoro fatto dalla macchina, dovremmo togliere la quantità  $mgh$  che facciamo noi per ripristinare le condizioni iniziali e chiudere effettivamente il ciclo.

La frase scritta nell'ultima slide è in sostanza uno dei possibili enunciati del secondo principio della termodinamica:

***il lavoro svolto da una macchina (o, in linea più generale, il lavoro associato a un ciclo termodinamico) in condizioni di irreversibilità è sempre inferiore a quello svolto in condizioni reversibili.*** Questa è la formulazione del principio che uso nelle dispense e da cui prendo le mosse per dimostrare la *disuguaglianza di Clausius* (sezione 1.2.3).

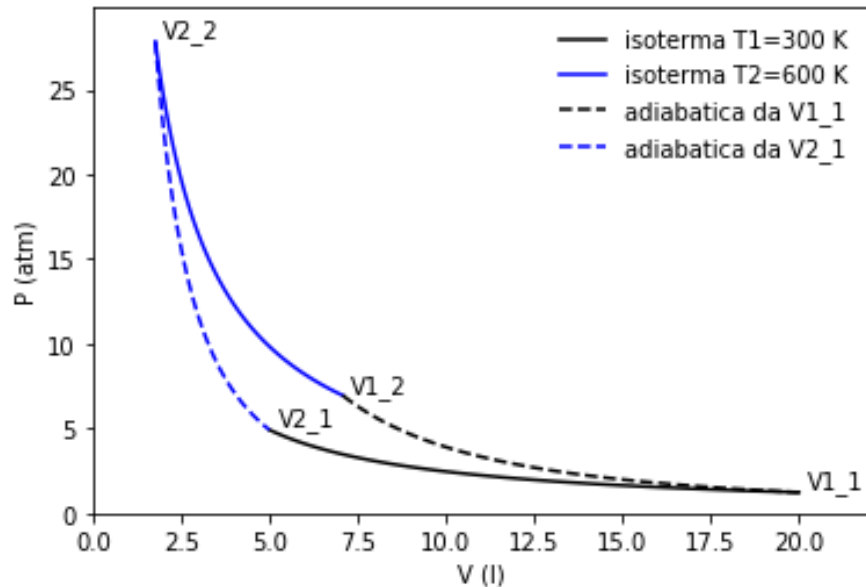
Si tratta di una formulazione *storicamente* importante perché, come dicevo nelle prime lezioni, la termodinamica nasce da questioni legate alla costruzione di macchine che sapessero convertire calore in lavoro meccanico. La loro *resa pratica* (abbiamo considerato il ciclo di Carnot, ad esempio, che è quello a *resa teorica* maggiore tra tutti quelli concepibili) è sempre inferiore a quella *teorica*: *un ciclo reale è sempre irreversibile*. In un ciclo reale si verificano *perdite di energia* o, meglio (poiché l'energia totale è costante), conversioni di una frazione del *lavoro meccanico* prodotto dalla macchina in *calore* dovuto ad *attriti interni* che viene rilasciato nell'ambiente. In effetti un'altra formulazione del secondo principio, equivalente alla prima, dice che:

***è impossibile concepire una trasformazione termodinamica in cui una certa quantità di calore sia convertita integralmente in lavoro meccanico:*** c'è sempre una frazione del calore immesso che viene *ritrasferita* all'ambiente.

Queste enunciazioni di *impossibilità* (ce ne sono altre *equivalenti*) sono frutto di osservazione empirica: non sono dimostrabili teoricamente. Sono semmai *giustificabili* in modo *qualitativo*. Per questo si parla di secondo *principio*: un principio non deve essere dimostrato per via teorica; un principio è un *assunto*, un *postulato* che, in questo caso, deriva dall'osservazione empirica.

Un'altra formulazione del principio, equivalente alle altre, recita:

***Non è possibile alcuna trasformazione termodinamica il cui unico risultato netto sia il passaggio di calore da un corpo a una data temperatura a uno che abbia una temperatura più alta.***



Per raffreddare un ambiente, d'estate, usiamo i condizionatori che trasferiscono calore dall'ambiente interno (più freddo) a quello esterno (più caldo), ma per far questo facciamo *lavoro* (ce ne accorgiamo dalla *bolletta* che poi paghiamo alla Società Elettrica...). Un ciclo di Carnot, fatto girare in senso antiorario (cioè, in senso opposto a quello che avevamo considerato nelle prime lezioni), corrisponde a una *macchina frigorifera* che assorbe un lavoro (fatto da noi) che è pari all'area del ciclo, cede calore all'ambiente esterno alla temperatura più alta ( $T_2$ ) durante la fase di compressione isoterma, e assorbe calore dalla sorgente alla temperatura più bassa ( $T_1$ ), durante la fase di espansione isoterma.

Quanto scritto sopra corrisponde alla formulazione che è probabilmente meglio comprensibile e *accettabile senza riserve*: in effetti è da lì che nasce il concetto medesimo (empirico) di temperatura. Da questo punto di vista, *la temperatura è definita come quella grandezza che ci consente di prevedere la direzione del flusso di calore tra due corpi a contatto.*

Tra l'altro, dal secondo principio discende direttamente ***l'irraggiungibilità pratica dello zero assoluto*** (0 K = -273.15 °C):  
come abbiamo visto, la macchina di Carnot ha resa teorica data da:

$$resa = \frac{|L_{ciclo}|}{\Delta Q_c} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

(simboli come quelli della lezione *termodinamica\_5*, slide 11, a cui si rimanda).

Per il *secondo principio*, questa resa non può mai essere unitaria, il che implica che  $T_1/T_2$  sia sempre strettamente maggiore di zero e quindi che anche  $T_1 > 0$ . Nessuna macchina di Carnot fatta funzionare come *macchina frigorifera* (come fanno proprio i nostri frigoriferi o i condizionatori), sarà mai in grado di raffreddare un sistema fino a una temperatura  $T_1$  pari a zero Kelvin... e la macchina di Carnot è anche quella a resa teorica più elevata tra tutte quelle concepibili... Se raggiungessimo lo zero assoluto, allora saremmo stati in grado di costruire una macchina frigorifera con *resa unitaria*, violando il secondo principio!

Ecco che: ***è impossibile raggiungere lo zero assoluto*** diventa ancora un'altra formulazione del secondo principio.

Nelle dispense accenno inizialmente alla *via statistica* per formulare il *secondo principio*: questa implica il riconoscimento del fatto che un *sistema macroscopico sia costituito da un gran numero di particelle* (atomi o molecole), una numerosità che sia dell'ordine del *numero di Avogadro*. Il comportamento complessivo del sistema macroscopico viene studiato attraverso *strumenti statistici* che *mediano* le *proprietà microscopiche* (per esempio l'energia cinetica delle singole molecole) per ottenere delle proprietà, appunto *medie*, che vengono messe in relazione alle proprietà macroscopiche usuali (come la temperatura). La via statistica presuppone la capacità di definire e calcolare delle *distribuzioni di probabilità* che il sistema venga a trovarsi in determinati stati, una volta che ne sia stata assegnata l'energia totale: tutti gli stati del sistema devono avere la stessa energia (l'energia si conserva) ma cionondimeno *alcuni stati sono più probabili di altri*.

Per esempio, sappiamo che nella stanza in cui ci troviamo l'aria è distribuita in modo *uniforme* (figura A in basso a sinistra); potremmo immaginare che tutta l'aria contenuta si *sposti* in una metà della stanza, lasciando vuota l'altra metà (figura B). Dal punto di vista dell'energia, le due possibilità A e B sono perfettamente *equivalenti*, però differiscono *enormemente* per la probabilità che si possano verificare...



A



B

Se inizialmente portiamo il nostro sistema nella *configurazione* (stato) B, in breve tempo questo *evolverà spontaneamente* nella *configurazione* (stato) A. Viceversa, un processo  $A \rightarrow B$  *non è (fortunatamente) affatto spontaneo*.

Il *secondo principio* dal *punto di vista statistico* pone la questione relativa alla *spontaneità* dei processi nella forma piuttosto *ovvia* per cui: ***un sistema evolve verso quegli stati che sono più probabili tra tutti gli stati realizzabili compatibilmente con l'invarianza dell'energia totale.***

Il conteggio del numero di stati possibili si risolve nella definizione di una grandezza che è *l'entropia statistica*; in particolare, se  $N$  è il numero di stati realizzabili di un sistema, l'entropia statistica è *definita* come  $S = \log N$

Per esempio, se abbiamo un insieme di 4 monete disposte *casualmente* su un tavolo, ognuna di queste può assumere uno tra due possibili stati: T (testa) oppure C (croce); il numero di stati realizzabili con le 4 monete è esattamente  $2^4 = 16$  (ogni moneta può assumere 2 stati, indipendentemente dalle altre, per cui il numero totale di possibili configurazioni è  $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^4$ )

CCCC	CCCT	CCTT	TTTC	TTTT
	CCTC	CTCT	TTCT	
	CTCC	CTTC	TCTT	
	TCCC	TCCT	CTTT	
		TCTC		
		TTCC		

Per questo insieme di monete (insieme *disordinato*: ogni moneta può assumere lo stato *casuale* che vuole) l'entropia vale dunque

$$S = \log 2^4 = 4 \log 2 = 4$$

se scegliamo, nella definizione di entropia, il logaritmo in base 2 (la scelta della base è fondamentalmente convenzionale).

Un insieme di monete *totalmente ordinato* è invece TTTT: questa specifica configurazione si può realizzare in un unico modo (proprio quello scritto...), quindi  $N=1$  ed  $S = \log 1 = 0$ . Abbiamo anche un'altra configurazione totalmente ordinata: CCCC. Complessivamente abbiamo dunque 2 configurazioni totalmente ordinate, a cui associamo l'entropia complessiva  $S = \log 2 = 1$ .

Una configurazione *parzialmente ordinata* è per esempio una in cui 2 monete siano nello stato C e 2 nello stato T; questa configurazione si può realizzare in 6 modi diversi e quindi ha un'entropia associata pari a:

$$S = \log 6 = \log 2 \cdot 3 = \log 2 + \log 3 = 1 + \log 3.$$

Se lanciamo le 4 monete, ed esaminiamo il risultato, è più probabile ottenere una configurazione disordinata (parzialmente ordinata) piuttosto che una configurazione totalmente ordinata: abbiamo solo 2 configurazioni totalmente ordinate su 16 configurazioni possibili; la probabilità di ottenerne una è dunque  $2/16 = 1/8 = 0.125$  (12.5%).

*Questo vuol dire ottenere più probabilmente delle configurazioni a entropia statistica più alta.*

Il secondo principio (*versione statistica*) dice esattamente questo: tra tutti gli stati possibili per un dato sistema (*possibili* vuol dire realizzabili compatibilmente con il vincolo dell'invarianza dell'energia totale), all'equilibrio il sistema assume quello più probabile, che è anche quello che ha la più alta entropia.

Dal punto di vista *classico (non statistico)* noi abbiamo per ora definito l'entropia attraverso il suo differenziale

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

che è una definizione valida solo nel caso di trasformazioni *reversibili*, ma fino a questo momento abbiamo dato delle formulazioni *classiche* del *secondo principio* che non citano mai la parola entropia.... Tuttavia, come vedremo nella prossima lezione, proprio a partire da una di quelle formulazioni, saremo in grado di riformulare il secondo principio attraverso l'entropia (classica), dicendo che i sistemi (*isolati*) evolvono verso quegli stati a cui compete la massima entropia.

Ed è a questo punto che si realizza il *ponte* tra la formulazione classica della termodinamica e quella statistica. Dalla via statistica si giunge alla definizione

$$F = -k_B T \log Z$$

dove  $Z$  è la *funzione di partizione* (di provenienza *statistica*),  $F$  l'energia libera di Helmholtz (di definizione *classica*) e  $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$  J/K è la costante di Boltzmann. Nota la funzione  $F$ , l'entropia si ottiene da una semplice derivata parziale, secondo quanto prescritto dalla termodinamica classica...

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k_B \log N$$



Tornando all'esempio dell'atomo eccitato visto nelle prime slide di questa lezione, sapete dare adesso una risposta corretta al perché questo decada rapidamente nello stato fondamentale?

Studiate adesso le sezioni 1.2, 1.2.1 e 1.2.1 delle dispense dove troverete gran parte delle considerazioni scritte in questa presentazione.

Abbandonando la via statistica, per la quale occorrerebbe un corso intero dedicato solo a quella (io ne faccio uno per gli studenti di dottorato), rimarremo sulla via classica.

Nella prossima lezione affronteremo subito la disuguaglianza di Clausius (sezione 1.2.3 delle dispense) che ci consentirà di passare dalla formulazione

***il lavoro svolto da una macchina, che funzioni secondo un qualunque ciclo termodinamico, in condizioni di irreversibilità è sempre inferiore a quello svolto in condizioni reversibili***

del secondo principio al ***principio di massimo dell'entropia***.