

Termodinamica e teoria microscopica: una proposta didattica per la scuola superiore

Alessandro Ercoli

Liceo Scientifico Statale "Paolo Ruffini", Piazza Dante Alighieri 13, Viterbo, Italia

Vittorio Lubicz

Dipartimento di Matematica e Fisica, Università Roma Tre e INFN, Sezione di Roma Tre, Via della Vasca Navale 84, Roma, Italia

Riassunto. Presentiamo una proposta didattica volta ad illustrare la fisica elegante, organica e coerente contenuta nella Termodinamica, mediante un percorso che assegna alla descrizione microscopica dei sistemi fisici un ruolo costantemente privilegiato. Questo approccio, pubblicato come libro di testo pensato principalmente per le scuole superiori [1], consente di arrivare ad una comprensione semplice e allo stesso tempo approfondita delle leggi della Termodinamica, pur mantenendone in evidenza la grande generalità, che ne consente l'applicazione a tutti i sistemi fisici macroscopici, dai semplici gas ai buchi neri, fino ad arrivare a caratterizzare l'evoluzione dell'intero Universo.

Abstract. We present an educational proposal aimed to illustrate the elegant, refined and coherent physics contained in Thermodynamics, through a path which assigns to the microscopic description of the physical systems a constantly privileged role. This approach, published as a textbook primarily devoted to the high school [1], allows to reach a simple and, at the same time, deep understanding of the thermodynamic laws, while still emphasizing their great generality, which permits their application to all macroscopic systems, from simple gases to black holes, up to characterizing the evolution of the entire Universe.

Introduzione

La storia della Fisica insegna che la Termodinamica ha sempre fornito un solido riferimento allo sviluppo teorico, anche e specialmente durante i grandi cambiamenti delle teorie scientifiche. Negli storici e rivoluzionari articoli di Planck sulla radiazione di corpo nero e di Einstein sull'effetto fotoelettrico e sul moto browniano, ad esempio, il ragionamento si fonda proprio su argomenti squisitamente di Termodinamica, le cui leggi mostrano di avere una generalità così ampia da poter essere applicate in contesti anche molto diversi tra loro.

Nonostante questo, l'insegnamento della Termodinamica, sicuramente in Italia nelle scuole superiori e in particolare nei licei, ha avuto in questi ultimi anni spazi e contenuti sempre più ridotti. A ciò si aggiunge la constatazione che, al termine dello studio della Termodinamica, gli studenti ne hanno acquisito in molti casi una visione assai limitata, che troppo spesso sembra riguardare solo i gas perfetti e le macchine termiche, avendo così perso la possibilità di apprezzare una teoria che può invece dare completezza, organicità e nuove prospettive a ciò che hanno precedentemente studiato.

Non è infrequente rilevare che le grandezze e i processi descritti dalla Termodinamica siano stati compresi dagli studenti in modo incompleto, con concetti che risultano poco chiari se non, in alcuni casi, addirittura erronei.

Una tipica difficoltà, ad esempio, è quella di distinguere in modo preciso le grandezze calore, lavoro ed energia. Calore e lavoro non sono forme di energia, dunque possedute da un sistema fisico, ma modi attraverso i quali l'energia viene trasferita. Questo concetto, se non acquisito con chiarezza, può facilmente ostacolare la comprensione del primo principio della Termodinamica e, più in generale, della legge di conservazione dell'energia.

Un'altra difficoltà frequente riguarda la definizione di entropia. Se il significato fisico dell'entropia come spiegarci da Boltzmann risulta comprensibile, resta invece spesso oscuro il legame tra il conteggio boltzmanniano degli stati microscopici di un sistema e la definizione di entropia di Clausius, ossia il rapporto Q/T tra calore scambiato e temperatura in una trasformazione termodinamica, e del perché questo rapporto non diminuisca mai per un sistema isolato.

Anche la presentazione del secondo principio della Termodinamica in termini degli storici enunciati di Clausius e di Kelvin-Planck risulta, dal punto di vista didattico, insoddisfacente. Al di là delle dimostrazioni più o meno artificiose dell'equivalenza delle due formulazioni, qual è il loro significato fisico che permette poi di considerarle equivalenti? Questi due enunciati, così come anche il teorema di Carnot, che pure rappresenta una manifestazione del secondo principio, sono fortemente legati al contesto storico e fisico nell'ambito del quale sono stati derivati, e trasmettono pertanto spesso agli studenti l'idea sbagliata che il secondo principio della Termodinamica riguardi principalmente l'efficienza delle macchine termiche. In questo modo non si arriva a cogliere la profonda generalità di questa legge, che stabilisce invece per qualunque processo fisico l'univoca direzione nel tempo nel quale esso può avvenire.

La potenza concettuale della Termodinamica, e allo stesso tempo la sua semplicità, derivano dalla grande generalità delle sue leggi, la cui derivazione può prescindere completamente dalla conoscenza della struttura microscopica dei sistemi fisici. È nostra convinzione, tuttavia, che ad una reale, approfondita e allo stesso tempo anche più semplice comprensione fisica delle leggi della Termodinamica si giunga solo a partire dalla descrizione microscopica di quei sistemi. Questo convincimento ci ha portato a sviluppare la proposta di un nuovo percorso didattico per la Termodinamica, nel quale viene assegnato alla teoria microscopica un ruolo costantemente privilegiato. Allo stesso tempo, ci sembra essenziale che lo studente possa cogliere ed apprezzare la grande generalità delle leggi della Termodinamica, che non riguardano solo i gas perfetti o le macchine termiche ma si applicano a tutti i sistemi fisici macroscopici, dai semplici gas ai buchi neri, fino ad arrivare a caratterizzare l'evoluzione dell'intero Universo.

La proposta didattica è pubblicata nella forma di un libro di testo, intitolato *Termodinamica e Teoria Microscopica* [1], che si propone di illustrare la fisica elegante, organica e coerente contenuta nella Termodinamica. Il testo è rivolto agli studenti delle scuole superiori, ma un simile percorso didattico può essere adattato anche per essere insegnato nei corsi universitari di fisica di base, dove le competenze matematiche più avanzate possedute dagli studenti possono essere proficuamente impiegate per rendere più efficace la presentazione dei vari argomenti.

Il libro consta di un'Introduzione seguita da cinque capitoli intitolati: 1. *Termodinamica e teoria cinetica*; 2. *Trasferimenti di energia: lavoro e calore*; 3. *Energia e primo principio della Termodinamica*; 4. *Entropia e probabilità*; 5. *Entropia e secondo principio della Termodinamica*; termina quindi con una breve sezione conclusiva intitolata *Passato, futuro e l'entropia dell'Universo*. Al termine di ogni capitolo sono proposti una serie di esercizi, volti principalmente a verificare il livello di comprensione raggiunto dagli studenti. Nella maggior parte di questi esercizi i calcoli giocano un ruolo marginale, mentre risultano essenziali per la risoluzione argomentazioni corrette

e una buona comprensione teorica. È in questa stessa ottica che per tutti gli esercizi vengono forniti, alla fine del volume, spunti e suggerimenti per la loro risoluzione.

Nel seguito di questo articolo presentiamo più in dettaglio quelle che riteniamo essere le principali caratteristiche e i contenuti più significativi della proposta didattica [1]. La sezione 1 è dedicata ad illustrare il ruolo privilegiato assegnato alla descrizione microscopica nella presentazione dei diversi argomenti. Nella sezione 2 illustriamo come nella derivazione e descrizione del primo e del secondo principio si possa trarre beneficio dalla grande generalità di queste leggi. Nella sezione 3, infine, sono presentati alcuni argomenti di maggiore approfondimento, ma anche di arricchimento concettuale, legati alla trattazione statistica nell'approccio microscopico, che sono pure inclusi in [1], e per i quali, più che in altri casi, è lasciata alla valutazione del docente la scelta se presentarli o meno in classe, ed eventualmente in che misura.

1. Approccio microscopico

L'aspetto certamente più caratterizzante della proposta didattica che presentiamo è quello di assegnare alla teoria microscopica un ruolo costantemente privilegiato. Per l'esposizione dei principali concetti, quali temperatura, lavoro, calore, così come per la maggior parte dei processi termodinamici trattati, viene fornita una descrizione microscopica. Tale descrizione, sebbene richieda un maggior dettaglio rispetto alla trattazione termodinamica macroscopica, risulta tuttavia semplice e chiara agli studenti, perché richiede alla base solo concetti che sono stati già assimilati: la conoscenza dei principi generali della meccanica, l'applicazione delle leggi del moto e semplici considerazioni probabilistiche.

Come notato in [2], "le spiegazioni proposte in Termodinamica spesso mostrano solo come le cose devono essere o non essere, ma non come le cose avvengono, mediante quali processi e meccanismi si stabilisce una nuova situazione". L'idea di assegnare alla trattazione microscopica un ruolo privilegiato nella proposta didattica risponde precisamente a questa criticità. Non sono molte, a nostra conoscenza, le proposte in questo senso, ma un valido esempio, rivolto tuttavia in questo caso agli studenti dei corsi di Fisica universitari di base, è presentato in [3]. In [4] è invece proposta una sequenza di apprendimento didattico della Termodinamica di base per la scuola superiore, basata anch'essa, principalmente, sull'approccio microscopico.

1.1. Temperatura

I programmi delle scuole superiori e i relativi libri di testo affrontano prima la calorimetria e solo successivamente la Termodinamica. In questo schema, viene allora definita prima di tutto una nuova grandezza, la temperatura, introdotta in modo del tutto indipendente da quanto gli studenti hanno studiato precedentemente, in particolare dalle grandezze che descrivono i moti e riguardano l'energia. È invece proprio facendo riferimento a queste quantità che si può capire la temperatura, in stretta continuità con quanto già appreso. Mediante la teoria cinetica dei gas, si arriva infatti a definire l'energia cinetica traslazionale media per particella, una grandezza che gode della proprietà di essere la stessa per ciascun tipo di molecola in una miscela di diversi tipi di sostanze all'equilibrio termodinamico. Questa è una proprietà del tutto generale, che vale non solo per i gas ma per tutta la materia, ossia per i gas, i liquidi, i solidi e per sistemi misti di qualunque tipo. Si osserva inoltre che, mettendo in contatto due sostanze che hanno inizialmente energia cinetica media per molecola

diverse, viene raggiunto dopo un po' di tempo lo stesso valore di equilibrio. In altri termini, si osserva che l'energia cinetica traslazionale media per particella gode esattamente delle stesse proprietà che caratterizzano la temperatura. Questa osservazione porta dunque alla naturale conclusione che la temperatura altro non è che una misura dell'energia cinetica media per particella di un sistema.

La richiesta che la temperatura sia direttamente proporzionale all'energia cinetica media porta anche a definire, in modo naturale, una nuova scala termometrica che, con un'opportuna scelta della costante di proporzionalità, definisce la stessa scala Kelvin introdotta per riscrivere le leggi di Gay-Lussac e da queste, insieme alla legge di Boyle, l'equazione di stato dei gas perfetti. Inoltre, poiché l'energia cinetica media per molecola è per definizione non negativa, l'aver identificato questa con la temperatura implica anche che un corpo può essere arbitrariamente caldo ma non arbitrariamente freddo. Lo stato di minima temperatura corrisponde infatti allo stato di minima energia del sistema ossia, trascurando gli effetti quantistici, allo stato in cui le molecole sono ferme. La temperatura così definita è legata pertanto ad una proprietà assoluta del sistema, e per questo è detta temperatura assoluta. Il suo zero, che per quanto osservato non è fissato in modo convenzionale, è detto dunque zero assoluto.

L'aver introdotto la scala Kelvin a partire dalla descrizione cinetica delle molecole permette così di arrivare ad una comprensione fisica più completa della temperatura, rispetto invece alla sua derivazione tradizionale basata sulle leggi empiriche dei gas. L'introduzione della temperatura rappresenta dunque un primo esempio della forte valenza didattica che può avere, nella descrizione della Termodinamica, l'approccio microscopico.

1.2. Trasferimenti di energia: lavoro e calore

Principale oggetto di studio della Termodinamica sono le trasformazioni dei sistemi macroscopici indotte dal trasferimento di energia, sotto forma di calore e lavoro. Per questa ragione, particolare attenzione viene dedicata nella nostra proposta a definire bene i concetti di lavoro e calore, come meccanismi primari di trasferimento di energia. In questa sezione, ci proponiamo di illustrare come, anche in queste definizioni, la trattazione microscopica presenta la sua notevole valenza didattica.

1.2.1. Lavoro

La trattazione microscopica fornisce una chiara descrizione del meccanismo fisico attraverso il quale la temperatura di un sistema può variare per effetto del lavoro svolto dalle forze esterne.

Consideriamo il caso di un gas contenuto in un recipiente isolato e chiuso da un pistone mobile. Quando il pistone è in movimento, la forza esercitata dal pistone sul gas compie un lavoro, ed in virtù di questo lavoro cambia l'energia cinetica media delle molecole del gas e dunque la loro temperatura. Il lavoro compiuto dal pistone sul gas è dato dal prodotto $\vec{F} \cdot \Delta\vec{S}$ della forza per lo spostamento (si noti, non c'è alcuna convenzione di segno in questa definizione). Come illustrato in figura 1, ne segue allora che tale lavoro è positivo nel caso della compressione del gas e negativo nell'espansione. Per il teorema dell'energia cinetica, il lavoro compiuto sul gas è pari alla sua variazione di energia cinetica, ossia di temperatura. Se ne conclude quindi che nella compressione il gas si riscalda e nell'espansione si raffredda.

Dal punto di vista microscopico, il meccanismo è il seguente. Nel caso della compressione le molecole urtano contro la parete del pistone che si sta muovendo verso di loro. Le leggi dell'urto implicano che in questo caso aumenta la velocità

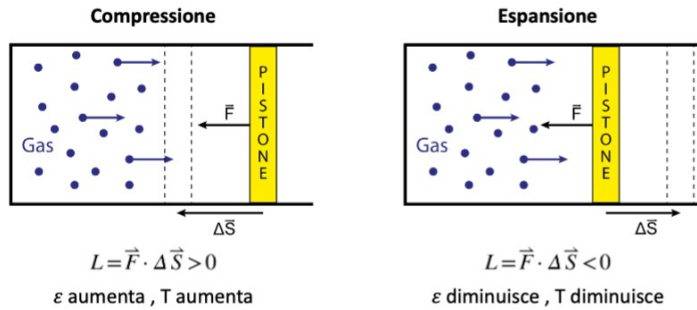


Fig. 1. – Il processo di compressione o espansione di un gas indotto dal movimento di un pistone.

delle molecole, ed aumenta dunque la temperatura del gas. Nel caso dell'espansione, invece, le molecole urtano contro la parete che si sta allontanando da loro. Nell'urto le molecole rallentano e diminuisce la temperatura del gas.

È importante notare come sia sempre la forza esercitata dal pistone sul gas, ossia il lavoro compiuto sul sistema dalle forze esterne, ad essere responsabile della variazione dell'energia cinetica delle molecole e quindi della temperatura.

Dalla definizione di lavoro come forza per spostamento è possibile anche stabilire la relazione

$$(1) \quad L = -P \Delta V$$

tra il lavoro, la pressione esterna P esercitata sul sistema e la sua variazione di volume ΔV . Se la trasformazione è quasistatica, il gas attraversa una successione pressoché continua di stati di equilibrio, nei quali la pressione interna p eguaglia la pressione esterna. In questi casi, l'equazione (1) si può riscrivere nella forma

$$(2) \quad L = -p \Delta V$$

in termini della pressione interna p del gas. È importante anche sottolineare come le equazioni (1) e (2), ricavate nel nostro esempio nel caso di un gas, abbiano validità generale, non limitata ai soli ai gas.

1.2.2. Descrizione microscopica della trasformazione adiabatica

L'espansione o la compressione adiabatica reversibile di un gas perfetto in cui dunque il sistema è isolato e non scambia calore con l'esterno, rappresenta un esempio particolarmente istruttivo di trasformazione termodinamica nella quale la trattazione microscopica del lavoro mostra la sua efficacia. Nel caso specifico, oltre a consentire una reale comprensione fisica del processo in esame, la descrizione microscopica conduce a dimostrare le ben note equazioni di Poisson,

$$(3) \quad p V^\gamma = \text{costante} \quad , \quad T V^{\gamma-1} = \text{costante} \quad ,$$

che descrivono le trasformazioni adiabatiche reversibili dei gas perfetti. In questa sezione, riportiamo le linee di questa trattazione, derivata in [1].

Consideriamo dunque l'espansione o compressione adiabatica di un gas controllata da un pistone che si muove a velocità, V_p . Supponiamo che il processo avvenga in modo estremamente lento, così da poter considerare la trasformazione quasistatica e reversibile. Questo richiede, in particolare, che la velocità V_p del pistone sia molto piccola rispetto alla velocità media delle molecole del gas. Se questa condizione è soddisfatta, infatti, la variazione di energia delle molecole che urtano contro il pistone, trovandosi nelle vicinanze dello stesso, ha modo di trasmettersi a tutte le altre molecole del gas per effetto degli urti molecolari, e l'intero gas si trova, istante per istante, in una situazione che possiamo considerare di equilibrio.

Consideriamo la cinematica degli urti delle molecole del gas con il pistone in movimento. Le leggi di conservazione dell'energia e dell'impulso si scrivono

$$(4) \quad \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}MV_p^2 = \frac{1}{2}mv'^2 + \frac{1}{2}MV_p'^2, \quad mv + MV_p = mv' + MV_p',$$

dove m è la massa della molecola, M la massa del pistone, v e v' le componenti della velocità della molecola nella direzione di moto del pistone prima e dopo l'urto e V_p e V_p' le analoghe componenti della velocità del pistone. Risolvendo le equazioni (4) per v' e V_p' , e considerando che la massa di una molecola è molto minore della massa del pistone ($m \ll M$), si trova

$$(5) \quad v' = \frac{mv - M(v - 2V_p)}{m + M} \simeq -v + 2V_p, \quad V_p' = \frac{MV_p - m(V_p - 2v)}{m + M} \simeq V_p.$$

Da queste equazioni vediamo che la velocità del pistone resta sostanzialmente invariata nell'urto, mentre, considerando che $V_p \ll v$, la velocità della molecola con buona approssimazione si inverte.

L'equazione (5) ci consente allora di calcolare la variazione di energia cinetica della molecola $\Delta\varepsilon$ nell'urto:

$$(6) \quad \Delta\varepsilon = \frac{1}{2}m\Delta v^2 \simeq \frac{1}{2}m[(-v + 2V_p)^2 - v^2] = -2mvV_p \left(1 - \frac{V_p}{v}\right) \simeq -2mvV_p.$$

Si trova così che nell'espansione ($V_p > 0$) le molecole, urtando contro il pistone, perdono energia cinetica ($\Delta\varepsilon < 0$), e dunque la temperatura del gas diminuisce, mentre nella compressione ($V_p < 0$) le molecole acquistano energia cinetica ($\Delta\varepsilon > 0$) e la temperatura aumenta.

Per determinare la variazione totale di energia del gas, occorre determinare il numero medio di urti tra molecole e pistone in un dato intervallo di tempo Δt . È evidente che questo numero è pari al numero di molecole che si trovano a distanza dal pistone minore o uguale a $(v - V_p)\Delta t \simeq v\Delta t$ e che hanno $v > 0$ (in media 1/2 del totale). Assumendo che le molecole siano distribuite uniformemente nel volume V , ed indicando con N il numero totale di particelle del gas e con L la lunghezza (variabile) del recipiente nella direzione di moto del pistone, troviamo allora che il numero medio di urti nel tempo Δt è

$$(7) \quad N_{urti} = \frac{1}{2}N \frac{v\Delta t}{L}.$$

La corrispondente variazione di energia del gas è pertanto

$$(8) \quad \Delta E = N_{urti} \Delta \varepsilon = -N m v^2 \frac{V_p \Delta t}{L} = -N m v^2 \frac{\Delta L}{L} = -N m v^2 \frac{\Delta V}{V} ,$$

dove si è indicata con $\Delta L = V_p \Delta t$ la variazione di lunghezza del recipiente nel tempo Δt e si è poi considerato, nell'ultima uguaglianza, che essendo il volume del gas $V = A L$, dove A è la sezione del pistone, si ha $\Delta V = A \Delta L$ e dunque $\Delta V/V = \Delta L/L$.

Esprimiamo infine l'equazione (8) in termini della temperatura T del gas. Per un gas perfetto, la relazione tra energia totale e temperatura è $E = (\gamma - 1)^{-1} N k T$, dove k è la costante di Boltzmann e $\gamma = 5/3$, $7/5$ e $4/3$ rispettivamente per il gas monoatomico, biatomico e poliatomico ($E = 3/2 k T$ per il semplice gas monoatomico). Ne segue allora che

$$(9) \quad \Delta E = \frac{1}{\gamma - 1} N k \Delta T .$$

Inoltre, l'energia cinetica media $m v^2/2$, che entra nell'equazione (8), essendo associata ad una singola componente della velocità, nella direzione di moto del pistone, è pari in media ad $1/3$ dell'energia cinetica totale ε della molecola. Poiché $\varepsilon = 3/2 k T$, si ha

$$(10) \quad \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{3} \varepsilon = \frac{1}{2} k T \quad \longrightarrow \quad m v^2 = k T .$$

Sostituendo allora le equazioni (9) e (10) nella (8), giungiamo alla relazione cercata tra variazioni di temperatura e variazione di volume nella trasformazione adiabatica,

$$(11) \quad \frac{\Delta T}{T} = -(\gamma - 1) \frac{\Delta V}{V} .$$

Da questa segue ⁽¹⁾

$$(12) \quad 0 = \frac{\Delta T}{T} + (\gamma - 1) \frac{\Delta V}{V} = \Delta \log T + (\gamma - 1) \Delta \log V = \Delta \log(T V^{\gamma-1}) ,$$

che implica infine

$$(13) \quad T V^{\gamma-1} = \text{costante} ,$$

ossia l'equazione di Poisson (3) (l'analogia equazione nella forma $p V^\gamma = \text{costante}$ segue poi dall'equazione di stato dei gas perfetti).

Abbiamo dunque illustrato come la trattazione microscopica del processo di espansione o compressione adiabatica e reversibile di un gas perfetto, dettagliata ma semplice, conduce alle equazioni di Poisson (3), e evidenzia con chiarezza, allo stesso tempo,

⁽¹⁾ Relazioni matematiche non evidenti per lo studente di scuola superiore, come l'equazione $\Delta x/x = \Delta \log x$ qui di seguito utilizzata, sono ben argomentate in [1].

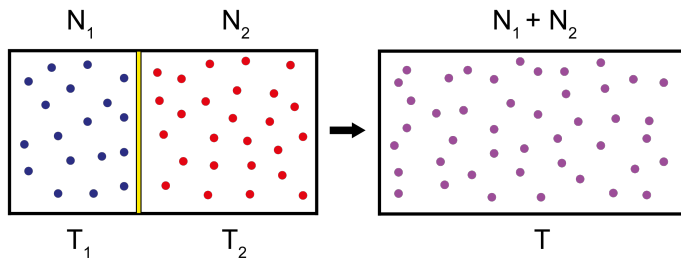


Fig. 2. – Il processo di mescolamento di due gas, inizialmente a diversa temperatura, che induce un trasferimento di energia tra i gas mediante scambio di calore.

il meccanismo fisico mediante il quale in questa trasformazione il lavoro fatto dalle forze esterne sul sistema conduce alla variazione di temperatura.

1.2.3. Calore

È veramente solo l'approccio microscopico che consente di comprendere fisicamente ciò che viene definito calore, ossia il trasferimento di energia tra due sistemi dovuto alla differenza di temperatura. Infatti, poiché la temperatura è una misura dell'agitazione termica delle molecole, si può equivalentemente affermare che il calore è il trasferimento di energia tra due sistemi dovuto al lavoro compiuto dalle forze microscopiche che si esercitano negli urti tra le molecole. In questo modo, si comprende anche che, a livello microscopico, la distinzione tra calore e lavoro svanisce.

Per arrivare ad una espressione del calore in termini della differenza di temperatura, consideriamo il caso di due gas perfetti che, inizialmente a diverse temperature, vengono posti a contatto, ossia mescolati, raggiungendo in tal modo dopo un po' di tempo lo stato di equilibrio alla stessa temperatura, come illustrato in figura 2.

Le energie iniziali di ciascun gas si ottengono moltiplicando l'energia media per molecola, che sappiamo essere proporzionale alla temperatura, per il numero totale di molecole. Si ha cioè

$$(14) \quad E_1 = N_1 \varepsilon_1 = c N_1 T_1 \quad , \quad E_2 = N_2 \varepsilon_2 = c N_2 T_2 \quad ,$$

avendo indicato con c la costante di proporzionalità tra l'energia media per molecola ε e la temperatura del gas. Per la legge di conservazione dell'energia, la somma delle energie iniziali dei gas, $E_1 + E_2$, sarà uguale all'energia finale E dei gas dopo il mescolamento, anch'essa proporzionale al numero totale di molecole e alla temperatura di equilibrio T , ossia

$$(15) \quad E_1 + E_2 = E \quad \implies \quad c(N_1 T_1 + N_2 T_2) = c(N_1 + N_2) T \quad .$$

Come si vede, questa uguaglianza permette ora in primo luogo di calcolare la temperatura di equilibrio,

$$(16) \quad T = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} \quad ,$$

che risulta dunque essere data da una media delle due temperature iniziali, ciascuna pesata con il numero relativo di molecole. Inoltre, poiché le energie finali di ciascun gas sono determinate da

$$(17) \quad E'_1 = c N_1 T \quad , \quad E'_2 = c N_2 T \quad ,$$

possiamo calcolare per ciascun gas l'energia scambiata. Questa energia, detta appunto calore, risulta allora data da

$$(18) \quad \begin{aligned} Q_1 &= E'_1 - E_1 = c N_1 (T - T_1) = c N_1 \Delta T_1 \quad , \\ Q_2 &= E'_2 - E_2 = c N_2 (T - T_2) = c N_2 \Delta T_2 \quad . \end{aligned}$$

Siamo giunti così alla conclusione che il calore scambiato è proporzionale alla variazione di temperatura ΔT mediante un coefficiente di proporzionalità che dipende sia dalla quantità che dal tipo di gas. In sintesi:

$$(19) \quad Q = c N \Delta T = C \Delta T \quad ,$$

dove la costante $C = N c$ è detta capacità termica, mentre c , il coefficiente di proporzionalità tra energia media per molecola e temperatura, altro non è che il calore specifico per molecola.

L'equazione (19), che lega il calore alla variazione di temperatura, e che frequentemente viene introdotta come legge empirica nei libri di testo di Termodinamica, trova invece come abbiamo mostrato una naturale derivazione nell'ambito di una trattazione microscopica. Si noti come il solo concetto utilizzato, in tutto l'argomento, sia la legge di conservazione dell'energia.

1.3. Entropia

L'irreversibilità intrinseca che si osserva nella maggior parte dei processi fisici, ossia il loro naturale manifestarsi in una sola direzione nel tempo, ed il legame di questa con la funzione di stato che chiamiamo entropia, ha trovato spiegazione grazie all'opera di Boltzmann e alla sua interpretazione microscopica ⁽²⁾. Per questa ragione, e a differenza della scelta generalmente effettuata nei libri di testo, in [1] presentiamo prima la definizione di Boltzmann di entropia, e solo in un capitolo successivo la definizione termodinamica macroscopica dovuta a Clausius.

Come è noto, per comprendere la definizione di Boltzmann di entropia, espressa dalla sua famosa equazione

$$(20) \quad S = k \log W \quad ,$$

occorre distinguere tra due differenti rappresentazioni dello stato fisico di un sistema: lo stato microscopico, o microstato, e lo stato macroscopico, o macrostato. Uno stato microscopico è definito specificando lo stato di ciascuna delle parti microscopiche

⁽²⁾ Ricordiamo che all'epoca di Boltzmann l'idea che la materia fosse costituita da atomi era tutt'altro che accettata.

di cui il sistema è composto. Per esempio una specifica configurazione di posizioni e velocità di ciascuna delle molecole di un gas. Lo stato macroscopico, invece, è rappresentato dall'insieme dei valori delle grandezze macroscopiche del sistema. Per esempio, il volume, la temperatura o la pressione. Ad un singolo stato macroscopico corrispondono dunque, in generale, un numero molto elevato di stati microscopici.

Diverse sono le possibilità, anche in differenti contesti, che permettano di chiarire agli studenti con esempi e semplici nozioni di calcolo combinatorio i concetti di microstato e macrostato. A questa trattazione dedichiamo in [1] ampio spazio. In ogni caso si giunge sempre alla stessa conclusione: all'aumentare del numero di stati microscopici corrispondenti ad uno stesso stato macroscopico, aumenta la probabilità che il sistema venga a trovarsi in quel macrostato. È stato questo il contributo fondamentale di Boltzmann. Con la sua equazione (20), Boltzmann ha compreso che l'entropia di uno stato macroscopico, proporzionale al logaritmo del numero di stati microscopici W corrispondenti a quel macrostato, è dunque una misura della probabilità termodinamica di quello stato. Le trasformazioni spontanee dei sistemi macroscopici avvengono nella direzione in cui si raggiungono macrostati sempre più probabili, corrispondenti cioè ad un numero sempre più elevato di stati microscopici, e caratterizzati dunque da un'entropia più elevata. Il processo termina quando il sistema raggiunge quel macrostato associato al maggior numero di microstati, che è pertanto lo stato di massima entropia. Questo macrostato rappresenta dunque uno stato stazionario, lo stato di equilibrio.

Risulta allora chiaro come per un sistema isolato l'entropia possa solo crescere o al più rimanere costante, ossia per un sistema isolato

$$(21) \quad \Delta S \geq 0 ,$$

che rappresenta una prima espressione del secondo principio della Termodinamica. Il segno di disuguaglianza che compare nell'equazione (21) ci consente di distinguere in un processo lo stato iniziale da quello finale, il passato dal futuro. Il secondo principio della Termodinamica è la sola legge generale della fisica macroscopica che stabilisce una direzionalità nello scorrere del tempo. Per quanto discusso, inoltre, non si tratta di una legge "assoluta", ma ha invece un carattere probabilistico.

È piuttosto raro nei libri di testo di Termodinamica ritrovare l'osservazione che l'equazione di Boltzmann (20) stabilisce una relazione diretta tra la probabilità $P(A)$ di uno stato macroscopico A e la sua entropia $S(A)$. La probabilità di un macrostato è infatti determinata dal rapporto tra il numero W_A di microstati ad esso corrispondenti ed il numero di microstati totali del sistema W_T . Dall'equazione (20) segue allora

$$(22) \quad P(A) = \frac{W_A}{W_T} = \frac{1}{W_T} e^{S(A)/k} ,$$

che stabilisce in modo diretto la relazione tra entropia e probabilità di uno stato. E se nei casi realistici il numero totale di microstati W_T del sistema può essere non facile da determinare, l'equazione (22) ci consente anche di calcolare la probabilità relativa tra due macrostati, ossia il rapporto

$$(23) \quad \frac{P(B)}{P(A)} = e^{(S(B)-S(A))/k} ,$$

che dipende solo dalla sola differenza di entropia tra i due stati, $S(B) - S(A)$.

1.3.1. Equivalenza delle definizioni di Boltzmann e di Clausius di entropia

L'interpretazione microscopica di Boltzmann dell'entropia venne fornita solo alcuni anni dopo, tra il 1872 e il 1877, di quando, nel 1865, Clausius aveva introdotto l'entropia come grandezza termodinamica. Secondo la definizione di Clausius, la differenza di entropia tra uno stato A ad uno stato B può essere determinata considerando una qualunque trasformazione reversibile che colleghi gli stati A e B e ponendo

$$(24) \quad \Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} ,$$

dove δQ_{rev} indica la quantità di calore infinitesima scambiata alla temperatura T nella trasformazione infinitesima. L'integrale che compare nell'equazione (24) è detto integrale di Clausius.

Nel testo [1], rivolto in primo luogo agli studenti delle scuole superiori, l'equazione di Clausius (24) è scritta nella forma sopra riportata, ossia con il simbolo di integrale, sebbene questo oggetto dal punto di vista matematico non sia ancora noto agli studenti. Viene allora posta attenzione a specificare che il simbolo " $\int$ ", chiamato integrale, sta ad indicare in questo contesto semplicemente la somma sulle quantità molto piccole, infinitesime, senza invocare alcun concetto di limite in senso matematico. Questa scelta notazionale, effettuata sistematicamente in [1], presenta a nostro parere dal punto di vista didattico una duplice valenza. La prima è la sua semplicità, in termini anche puramente visivi (niente indici di somma e chiara indicazione degli stati iniziale e finale della trasformazione). La seconda, più sostanziale, è che consente di scrivere molte equazioni della Termodinamica nella forma che si rivelerà poi non solo matematicamente ma anche fisicamente più corretta, che gli studenti della scuola si ritroveranno se approfondiranno la Termodinamica negli studi universitari e che infine è oramai anche entrata nel linguaggio stesso della Termodinamica (l' "integrale" di Clausius).

Tornando alle definizioni di entropia, nei libri di testo viene usualmente presentata prima l'entropia di Clausius (24) e solo successivamente quella di Boltzmann (20), seguendo dunque l'ordine storico piuttosto che quello, a nostro parere più fisico, privilegiato in [1]. Inoltre, nei libri di testo per le scuole superiori non viene mai discussa a nostra conoscenza l'equivalenza, niente affatto evidente, tra le due definizioni. In [1] ci siamo riproposti invece di affrontare questo aspetto, presentando un'argomentazione che, seppure non matematicamente rigorosa, porti tuttavia lo studente a convincersi che l'entropia definita da Clausius è equivalente all'entropia definita da Boltzmann.

Dimostrare l'equivalenza tra le definizioni di Boltzmann e Clausius di entropia significa dimostrare, per due stati arbitrari A e B , la seguente identità

$$(25) \quad S(B) - S(A) = k \log(W_B/W_A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} ,$$

o equivalentemente, per stati che differiscono tra loro solo per differenze infinitesime dei parametri macroscopici, l'equazione ⁽³⁾

$$(26) \quad dS = k d(\log W) = \frac{\delta Q_{rev}}{T} .$$

⁽³⁾ In [1] viene anche precisata la differenza, in termini notazionali, tra i simboli δA e dA , che indicano rispettivamente una generica quantità infinitesima oppure una differenza infinitesima di una funzione di stato.

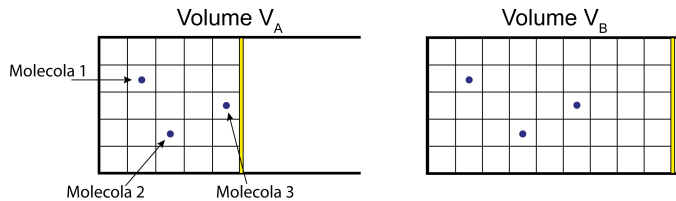


Fig. 3. – Rappresentazione del numero di stati microscopici di un gas per due stati che differiscono tra loro per il volume occupato. Ciascun microstato è definito assegnando la posizione di ciascuna molecola del gas in una celletta nello spazio delle posizioni. Il numero di cellette disponibili in ciascuno stato è proporzionale, come illustrato, al volume occupato dal gas.

Non riporteremo qui nella sua interezza l'argomento presentato in [1], ma ne accenniamo le linee essenziali. A tale scopo, consideriamo il caso di un gas perfetto e due suoi stati macroscopici generici, A e B , caratterizzati da volumi, V_A e V_B , temperature, T_A e T_B , e stesso numero di particelle N .

Per il calcolo alla Boltzmann dell'entropia dobbiamo contare il numero di stati microscopici corrispondenti ai due macrostati A e B . Ciascuno stato microscopico è determinato specificando posizione e velocità di ogni molecola del gas, ossia, possiamo pensare, specificando la “celletta” nello spazio delle fasi di posizione e velocità all'interno della quale ciascuna molecola del gas viene a trovarsi.

In una generica trasformazione, il numero di stati microscopici del gas varierà sia perché varia il volume, e dunque il numero di cellette nello spazio delle posizioni in cui può venirsi a trovare ciascuna molecola, sia perché varia la temperatura, e dunque la distribuzione delle velocità delle molecole, e di conseguenza il numero di cellette questa volta nello spazio delle velocità disponibili per ciascuna molecola.

Consideriamo allora dapprima una trasformazione in cui vari solo il volume ma non la temperatura del gas. La situazione è illustrata in figura 3. È evidente dalla figura che il numero w_1 di stati microscopici disponibili per ciascuna molecola del gas, dato dal numero di cellette disponibili nello spazio delle posizioni, è proporzionale al volume V del macrostato. Essendo il gas costituito da N molecole, il numero di stati microscopici W accessibili all'intero gas sarà poi dato dal prodotto degli stati accessibili a ciascuna molecola, ossia, in definitiva,

$$(27) \quad W = w_1^N \propto V^N .$$

Per due stati che differiscono solo per il volume, dunque, la differenza infinitesima di entropia nell'equazione (26), determinata con il conteggio alla Boltzmann, è data da

$$(28) \quad dS = k d(\log W) = Nk d(\log V) = Nk dV/V .$$

Determiniamo ora la variazione di entropia utilizzando la definizione di Clausius. Poiché i due macrostati hanno la stessa temperatura, nella trasformazione da A a B l'energia interna del gas non varia e dunque, per il primo principio, la variazione

di calore δQ_{rev} è uguale e opposta al lavoro $dL = -p dV$ compiuto sul sistema. La variazione di entropia risulta dunque pari a

$$(29) \quad dS = \delta Q_{rev}/T = p dV/T = Nk dV/V ,$$

dove si è utilizzata, nell'ultima uguaglianza, l'equazione di stato dei gas perfetti. Il confronto tra le equazioni (28) e (29) mostra allora che si è ottenuto lo stesso risultato, ossia che vale l'equazione (26) e le definizioni di Boltzmann e di Clausius di entropia coincidono tra loro.

Come mostrato in [1], alla stessa conclusione si giunge considerando due macrostati che hanno lo stesso volume ma differiscono per la temperatura. L'argomento procede in modo simile a quello sopra esposto, ma valutando, nel conteggio alla Boltzmann, la variazione del numero di cellette disponibili alle molecole del gas nello spazio non delle posizioni ma delle velocità. Si mostra così che l'equazione (26) risulta di nuovo verificata.

Infine, se si considerano macrostati che differiscono sia per il volume che per la temperatura, si può sempre pensare di suddividere la trasformazione da A a B nella successione di una trasformazione isoterma e di una isocora, e sommare le corrispondenti variazioni di entropia. Si arriva così alla conclusione che, nel caso di un gas perfetto, le definizioni di Boltzmann e di Clausius di entropia coincidono tra loro, ossia definiscono la stessa grandezza. Questo è un risultato generale, valido cioè per qualunque sistema termodinamico.

2. Generalità della Termodinamica

Albert Einstein scriveva che *“Una teoria è tanto più importante quanto maggiore è la semplicità delle sue premesse, quanto più diversi sono i tipi di cose che correla e quanto più esteso è il campo della sua applicabilità”* e riconosceva alla Termodinamica queste caratteristiche, tanto da affermare che *“è la sola teoria fisica di contenuto universale di cui sono convinto che nell'ambito di applicabilità dei suoi concetti di base non verrà mai superata”* [5].

Tuttavia, gli studenti che hanno studiato Termodinamica ne hanno spesso ricavato invece una visione assai parziale, come se la Termodinamica riguardasse solo gas perfetti e macchine termiche, senza arrivare ad apprezzarne invece la grande generalità con la quale affronta questioni fisiche di carattere fondamentale. Questa sezione è dedicata allora a quegli aspetti della trattazione in [1] del primo e del secondo principio della Termodinamica che maggiormente mettono in risalto la generalità di queste leggi, la loro potenza concettuale e, allo stesso tempo, la loro semplicità.

2.1. Primo principio della Termodinamica

Già in precedenza abbiamo osservato che a livello microscopico la differenza tra lavoro e calore svanisce, giacché il calore altro non è che il trasferimento di energia dovuto al lavoro fatto dalle forze microscopiche, negli urti molecolari. A livello macroscopico, d'altra parte, lavoro e calore hanno differenti definizioni, ed entrambi descrivono i processi fisici di trasferimento di energia mediante i quali possono variare i parametri termodinamici di un sistema. In questa sezione, ci proponiamo di evidenziare la relazione che esiste dunque tra energia, calore e lavoro, presentando

l'argomentazione seguita in [1] per giungere alla formulazione del principio generale di conservazione dell'energia espresso dal primo principio della Termodinamica.

2.1.1. Calore e lavoro: l'esperienza di Joule

Il fisico inglese James Prescott Joule, con una serie di esperimenti effettuati attorno al 1850, giunse alla conclusione che 1 *caloria* è equivalente a 4.18 *Joule*, o, in altri termini, il rapporto L/Q tra lavoro e calore equivalente è una costante detta *equivalente meccanico della caloria*. Questo risultato, espresso dalla formula

$$(30) \quad \frac{L}{|Q|} = \text{costante} = 4.18 \frac{J}{cal} ,$$

fornisce dunque una conversione tra due unità di misura storicamente diverse dell'energia trasferita.

Da un'analisi più approfondita delle esperienze di Joule segue tuttavia un risultato assai più significativo, relativo al bilancio energetico di un sistema. Gli esperimenti di Joule hanno tutti una struttura ciclica, nella quale un sistema aumenta la sua temperatura mediante lavoro compiuto dall'esterno (tipicamente da forze di attrito causato da mulinelli o corpi strofinati) per poi ritornare alla temperatura iniziale cedendo calore ad un calorimetro, in modo tale che lo stato finale del sistema coincida con quello iniziale. Indicando con Q il calore scambiato con il calorimetro, che trattandosi di calore ceduto è negativo, e con L il lavoro fatto dalle forze esterne, Joule deriva l'equazione (30). Se in questa relazione, che vale per qualsiasi trasformazione ciclica considerata negli esperimenti, il calore viene espresso in Joule come il lavoro (o il lavoro in calorie) si può scrivere

$$(31) \quad \frac{L}{|Q|} = 1 .$$

o equivalentemente, tenendo conto che $Q < 0$,

$$(32) \quad Q + L = 0 .$$

Gli esperimenti di Joule ci mostrano dunque che in una trasformazione ciclica la somma del calore Q scambiato dal sistema e del lavoro L svolto sul sistema è identicamente nulla. È immediato riconoscere nell'equazione (32) il primo principio della Termodinamica applicato ad una trasformazione ciclica. Nella prossima sezione mostreremo come, da questo importante risultato di Joule, si possa derivare il primo principio della Termodinamica per una trasformazione generica.

2.1.2. Primo principio della Termodinamica

Con riferimento alla figura 4, applichiamo l'equazione di Joule (32) ai due cicli costituiti rispettivamente dalle trasformazioni $a + c$ e $b + c$. Si ha:

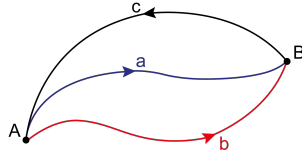


Fig. 4. – Rappresentazione di possibili trasformazioni termodinamiche che collegano due stati macroscopici di un sistema.

$$(33) \quad \begin{aligned} (Q + L)_a + (Q + L)_c &= 0, \\ (Q + L)_b + (Q + L)_c &= 0. \end{aligned}$$

Da queste equazioni segue allora immediatamente che

$$(34) \quad (Q + L)_a = (Q + L)_b,$$

che indica come la somma di calore e lavoro non dipenda dalla particolare trasformazione considerata (a o b) ma solo dagli stati iniziale A e finale B . Possiamo cioè scrivere, in generale,

$$(35) \quad Q + L = f(A, B),$$

dove $f(A, B)$ è una funzione dei soli stati iniziale e finale della trasformazione.

Deduciamo ora una specifica proprietà della funzione $f(A, B)$. Se scegliamo un punto qualunque C lungo la trasformazione tra A e B , possiamo pensare a questa trasformazione come alla successione di due trasformazioni consecutive, da A a C e poi da C a B . La somma $Q + L$ per la trasformazione totale sarà allora data dalla somma di $Q + L$ per le due trasformazioni, e dunque la funzione $f(A, B)$ di equazione (35) deve soddisfare la seguente proprietà

$$(36) \quad f(A, B) = f(A, C) + f(C, B).$$

Poiché d'altra parte il punto C è arbitrario, il secondo membro dell'equazione (36) non può dipendere da C . Ma questo è possibile solo se $f(A, B)$ è una funzione della forma $f(A, B) = U(B) - U(A)$, dove U è dunque, per definizione, una funzione di stato. L'equazione (35) si scrive allora nella forma

$$(37) \quad Q + L = U(B) - U(A).$$

L'interpretazione fisica di questo risultato è evidente. Poiché lavoro e calore sono i due modi con cui può essere trasferita l'energia, la somma $Q + L$ è l'energia totale scambiata dal sistema nella trasformazione da A a B . La funzione di stato U che entra nell'equazione (37) rappresenta pertanto l'energia del sistema, ed è anche chiamata energia interna. L'equazione (37), che possiamo riscrivere nella forma compatta

$$(38) \quad \Delta U = Q + L,$$

esprime il primo principio della Termodinamica, che può essere dunque enunciato nel modo seguente: quando un sistema compie una trasformazione, la sua energia interna

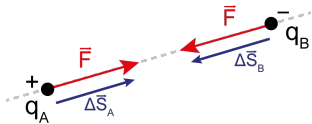


Fig. 5. – Rappresentazione delle forze e dei relativi spostamenti che si esercitano tra due cariche elettriche di segno opposto. In entrambi i casi, il lavoro compiuto dalla forza che una carica esercita sull'altra è positivo.

varia di una quantità data dalla somma del calore Q scambiato dal sistema e del lavoro L svolto sul sistema dalle forze esterne. Questo principio rappresenta l'estensione del principio di conservazione dell'energia a sistemi nei quali sono presenti anche forze non conservative e ai quali dunque l'energia può essere trasferita sia mediante lavoro che calore. Il primo principio rappresenta dunque la vera legge di conservazione dell'energia, e stabilisce che l'energia dell'intero Universo si conserva. Per l'Universo, infatti, non potendo questo scambiare calore con alcunché di esterno, né potendosi su questo compiere dall'esterno alcun lavoro, si deve avere $\Delta U = Q + L = 0$.

Dal punto di vista didattico, ci sembra importante soffermarci anche sulla seguente considerazione. In molte circostanze, quando su un sistema viene compiuto un lavoro L dalle forze esterne, si ha pure che il sistema compie sull'esterno un lavoro L_{sis} uguale ed opposto, ossia $L_{sis} = -L$. Questo è il caso, ad esempio, del lavoro compiuto su un gas da un pistone in movimento. Per il terzo principio della dinamica, infatti, la forza esercitata dal pistone sul gas è uguale e opposta alla forza esercitata dal gas sul pistone, mentre lo spostamento del gas e del pistone è lo stesso. Pertanto, i lavori L e L_{sis} , compiuti sul gas e compiuti dal gas, risultano uguali e opposti. Quando ciò si verifica, è naturalmente anche possibile esprimere il primo principio della Termodinamica in equazione (38) in termini del lavoro L_{sis} compiuto dal sistema, nella forma

$$(39) \quad \Delta U = Q - L_{sis}.$$

È importante osservare, tuttavia, che questa espressione del primo principio non è affatto generale, perché non è sempre vero che $L_{sis} = -L$. Gli esempi in cui ciò non accade sono molteplici. Si consideri ad esempio il caso di due cariche q_A e q_B di segno opposto, che si attraggono tra loro in virtù della forza di Coulomb, come illustrato in figura 5. Se consideriamo come sistema ad esempio la carica q_A , allora abbiamo che il lavoro fatto dall'esterno sul sistema (cioè dalla carica q_B sulla carica q_A) è positivo ed uguale, anche in segno, al lavoro fatto dal sistema sull'esterno (cioè dalla carica q_A sulla carica q_B). In altri termini, si ha $L_{sis} = +L$ e in questo caso l'applicazione del primo principio nella forma (39) porterebbe a conclusioni sbagliate. Infatti, poiché nel processo non viene scambiato alcun calore, risulterebbe per ciascuna carica $\Delta U < 0$, in evidente contraddizione con il fatto che la variazione di energia cinetica è invece, per ciascuna carica, positiva. Dal punto di vista didattico, dunque, scrivere il primo principio nella forma (39), come si trova di frequente nei libri di testo, può risultare facilmente fuorviante.

2.2. Secondo principio della Termodinamica

Nella maggior parte dei libri di testo, il secondo principio della Termodinamica viene ancora oggi introdotto in termini dei suoi enunciati storici, di Clausius, Kelvin-Planck e del teorema di Carnot. Per motivi storicamente ben comprensibili, questi enunciati sono tutti legati, più o meno direttamente, alle macchine termiche, ed affermano tutti l'impossibilità di fare qualcosa. Ad esempio, con un linguaggio comunemente usato, l'impossibilità che, come unico risultato di un processo, del calore passi da un corpo più freddo ad uno più caldo, oppure che del calore si trasformi interamente in lavoro, o ancora che il rendimento di una macchina termica sia maggiore di un certo valore. Ma è chiaro allora che, in questa stessa ottica, potremmo anche scegliere un qualsiasi altro processo impossibile per il secondo principio ed erigerlo ad enunciato del secondo principio della Termodinamica. Ad esempio, che una pallina ferma per terra assorba calore dal pavimento e si metta in moto, oppure che un gas rientri spontaneamente nel palloncino dal quale è prima uscito. La dimostrazione poi dell'equivalenza dei vari enunciati, quando anche viene presentata, non è affatto immediata, ed anzi, nel caso ad esempio degli enunciati di Clausius e Kelvin-Planck, risulta piuttosto involuta, assai poco intuitiva e con poca fisica a sostegno.

2.2.1. Disuguaglianza di Clausius

Anche per le ragioni sopra esposte, nel percorso didattico che proponiamo in [1] partiamo dall'osservazione che il secondo principio della Termodinamica trova la sua formulazione matematica generale nella disuguaglianza di Clausius

$$(40) \quad \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A) ,$$

la quale afferma che in una trasformazione tra due stati A e B l'integrale di Clausius a primo membro dell'equazione (40) è sempre minore o uguale della differenza di entropia degli stati. Inoltre, vale il segno di uguaglianza se e solo se la trasformazione è reversibile. Tutti gli enunciati del secondo principio della Termodinamica sono dunque contenuti nella disuguaglianza di Clausius (40).

Dalla disuguaglianza di Clausius, ad esempio, segue subito che per un sistema isolato, per il quale cioè non essendoci scambi di calore con l'esterno si ha $\delta Q = 0$, risulta sempre

$$(41) \quad \Delta S = S(B) - S(A) \geq 0 .$$

Si ritrova così dalla disuguaglianza di Clausius la legge dell'aumento dell'entropia per i sistemi isolati, ossia l'enunciato in equazione (21) del secondo principio della Termodinamica.

Per le trasformazioni cicliche, il cui studio riveste un particolare interesse nella Termodinamica, la disuguaglianza di Clausius, essendo $S(A) = S(B)$, si scrive nella semplice forma

$$(42) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 .$$

La disuguaglianza di Clausius permette poi di derivare con estrema semplicità, come mostreremo più avanti, tutti gli enunciati storici del secondo principio. Per questa ragione, ci proponiamo ora di presentare, seguendo [1], non una dimostrazione

della disuguaglianza di Clausius (giacché le leggi fisiche fondamentali non si possono dimostrare!) ma piuttosto un ragionevole argomento di convincimento della sua validità.

In virtù della definizione di Clausius di entropia, equazione (24), la disuguaglianza di Clausius (40) può essere scritta equivalentemente nella forma

$$(43) \quad \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} < \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} ,$$

ed afferma dunque che l'integrale di Clausius, ossia l'integrale del rapporto $\delta Q/T$, per una trasformazione irreversibile è sempre minore di quello calcolato tra gli stessi stati iniziale e finale per una trasformazione reversibile.

Per convincerci della validità della disuguaglianza di Clausius ci proponiamo ora di verificarla, nella forma (43), per diverse trasformazioni termodinamiche, reversibili e irreversibili, tra gli stessi stati iniziale e finale, confrontando tra loro i valori del corrispondente integrale di Clausius.

A tale scopo, consideriamo le tre seguenti trasformazioni di un gas perfetto che si espande a temperatura costante T tra gli stessi stati iniziale e finale A e B (con volumi V_A e V_B e pressioni p_A e p_B):

- 1) un'espansione isoterma reversibile;
- 2) un'espansione libera irreversibile;
- 3) un'espansione irreversibile indotta da una repentina variazione della pressione esterna sul gas.

Poiché queste trasformazioni avvengono tutte a temperatura costante T , l'integrale di Clausius si riduce semplicemente al rapporto Q/T , dove Q è il calore totale scambiato nella trasformazione. Inoltre, essendo la temperatura costante, la variazione di energia interna in queste trasformazioni è nulla, e per il primo principio si ha $\Delta U = Q + L = 0$, ossia $Q = -L$, dove L è il lavoro svolto sul sistema.

Calcoliamo dunque i valori di Q/T nelle tre trasformazioni.

1) *Espansione isoterma e reversibile*: in questa trasformazione la variazione infinitesima di calore è data da

$$(44) \quad \delta Q = -\delta L = p dV = NkT dV/V = NkT d \log V ,$$

dove, essendo la trasformazione reversibile, abbiamo potuto utilizzare nella penultima uguaglianza l'equazione di stato dei gas perfetti. Dividendo l'equazione (44) per la temperatura T e sommando la variazione infinitesima sull'intera trasformazione si trova allora che, per la trasformazione reversibile considerata, l'integrale di Clausius vale

$$(45) \quad \frac{Q_{rev}}{T} = Nk (\log V_B - \log V_A) = Nk \log V_B/V_A .$$

Risulta conveniente, per quanto segue, introdurre la variabile adimensionale

$$(46) \quad x = 1 - V_A/V_B ,$$

in termini della quale possiamo allora riscrivere l'equazione (45) nella forma

$$(47) \quad \frac{Q_{rev}}{T} = -Nk \log(1 - x) .$$

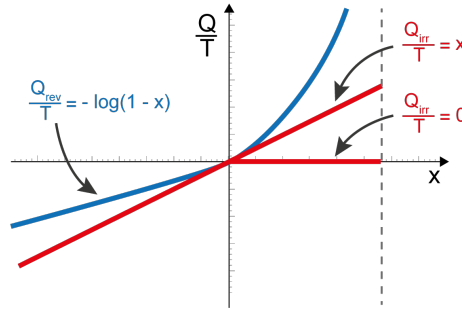


Fig. 6. – Valori del rapporto tra calore scambiato e temperatura, Q/T , in funzione della variazione relativa di volume $x = 1 - V_A/V_B$, per le tre trasformazioni di un gas perfetto tra gli stessi stati iniziale e finale. La curva blu si riferisce al risultato di equazione (47) per la trasformazione reversibile, mentre le curve rosse alle equazioni (48) e (50) per le due trasformazioni irreversibili.

2) *Espansione libera irreversibile*: nell'espansione libera di un gas non viene compiuto alcun lavoro, e dunque $Q_{irr} = -L = 0$. Per questa trasformazione, pertanto, l'integrale di Clausius è nullo,

$$(48) \quad \frac{Q_{irr}}{T} = 0 .$$

3) *Espansione indotta irreversibile*: in questa trasformazione si assume che il gas sia contenuto in un recipiente chiuso da un pistone e che la pressione esterna del pistone, inizialmente pari a p_A quando il gas è all'equilibrio nello stato A , venga portata repentinamente al valore p_B , e il gas si espande dunque velocemente (assumendo $p_B < p_A$) fino a raggiungere il volume finale V_B . Essendo tutto il processo veloce, il gas non passa per una successione di stati di equilibrio e la trasformazione è irreversibile. La pressione del gas non è dunque univocamente definita durante la trasformazione, ma possiamo calcolare il lavoro fatto dall'esterno sul sistema perché conosciamo la pressione esterna, che durante la trasformazione è costante ed uguale a p_B (si veda l'equazione (1)). Dunque:

$$(49) \quad Q_{irr} = -L = p_B (V_B - V_A) = p_B V_B (1 - V_A/V_B) = NkT (1 - V_A/V_B)$$

e l'integrale di Clausius vale

$$(50) \quad \frac{Q_{irr}}{T} = Nk x ,$$

con x definito nella (46).

Abbiamo così ottenuto i valori dell'integrale di Clausius per le tre trasformazioni considerate, riportati nelle equazioni (47), (48) e (50). Questi valori sono graficati in figura 6 in funzione della variabile x . Nel grafico, la curva blu rappresenta i valori

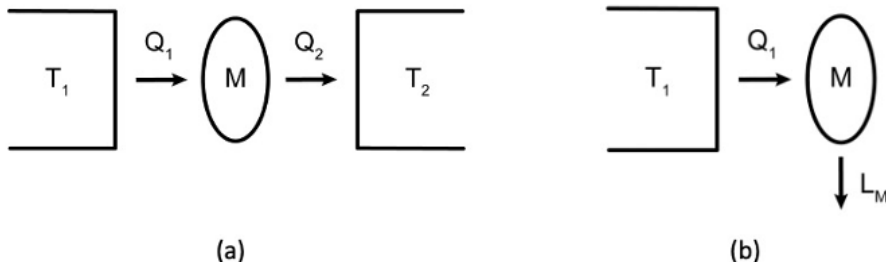


Fig. 7. – Rappresentazione schematica dei processi termodinamici descritti dagli enunciati di Clausius (a) e Kelvin-Planck (b) del secondo principio della Termodinamica.

di Q/T calcolati per la trasformazione reversibile e le due curve rosse per le trasformazioni irreversibili. Il risultato importante, evidente anche dal grafico, è che si ha sempre $Q_{irr}/T < Q_{rev}/T$, in accordo con la disuguaglianza di Clausius (43).

2.2.2. Altri enunciati del secondo principio: I) l'enunciato di Clausius

Avendo dunque argomentato sulla validità della disuguaglianza di Clausius, in questa e nelle prossime due sezioni illustreremo come, in modo semplice ed elegante, a partire dalla disuguaglianza di Clausius si possano derivare gli enunciati storici del secondo principio della Termodinamica. Presenteremo in particolare in successione le dimostrazioni dell'enunciato di Clausius, di Kelvin-Planck e infine del teorema di Carnot sul rendimento delle macchine termiche, che, come è noto, ha rappresentato storicamente la prima formulazione del secondo principio.

L'enunciato di Clausius del secondo principio afferma che *è impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il passaggio di calore da un corpo a temperatura minore ad uno a temperatura maggiore*.

Per dimostrare questo enunciato, consideriamo, con riferimento alla figura 7 (a), un sistema M che assorba una quantità di calore Q_1 dal corpo a temperatura T_1 e ceda un calore Q_2 al corpo a temperatura T_2 . Poiché per ipotesi l'unico risultato del processo è il passaggio di calore tra i due corpi, ne segue che il sistema, alla fine della trasformazione, deve essere tornato nello stato iniziale, ossia deve compiere un ciclo e per la sua energia interna, pertanto, si deve avere $\Delta U = 0$. Inoltre, per la stessa ipotesi, sul sistema non viene compiuto alcun lavoro. Il primo principio implica dunque che

$$(51) \quad \Delta U = Q + L = Q_1 + Q_2 = 0 \quad \implies \quad Q_1 = -Q_2 .$$

Per il secondo principio, espresso per una trasformazione ciclica dalla disuguaglianza di Clausius (42), e tenendo conto della (51), si ha

$$(52) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0 ,$$

da cui, essendo $Q_1 > 0$ (calore assorbito da M), risulta $1/T_1 \leq 1/T_2$ ossia

$$(53) \quad T_1 \geq T_2 .$$

La disuguaglianza di Clausius implica dunque che, in assenza di altri risultati, il calore può passare solo da un corpo più caldo ad uno più freddo, che è quanto affermato dall'enunciato di Clausius del secondo principio.

2.2.3. Altri enunciati del secondo principio: II) l'enunciato di Kelvin-Planck

Utilizzando lo stesso schema dimostrativo, possiamo dimostrare anche l'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio, il quale afferma che *è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica che abbia come unico risultato la produzione di lavoro utilizzando l'energia acquisita mediante scambio di calore con un'unica sorgente esterna*.

In questo caso, riferendoci alla figura 7 (b), consideriamo un sistema M che assorba una quantità di calore Q_1 dalla sorgente a temperatura T_1 e produca un lavoro L_M . Poiché per ipotesi l'unico risultato del processo è la produzione di lavoro con l'energia acquisita mediante l'assorbimento del calore, il sistema M deve compiere un ciclo e pertanto $\Delta U = 0$. Considerando che il lavoro L compiuto dall'esterno sul sistema M è uguale e opposto in segno al lavoro L_M prodotto dal sistema, per il primo principio si ha

$$(54) \quad \Delta U = Q + L = Q_1 - L_M = 0 \quad \implies \quad L_M = Q_1 .$$

Per il secondo principio, espresso dalla disuguaglianza di Clausius (42), si ha poi

$$(55) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} \leq 0 ,$$

da cui segue $Q_1 \leq 0$ e dunque, per la (54),

$$(56) \quad L_M \leq 0 .$$

La disuguaglianza di Clausius implica allora che, scambiando calore con un'unica sorgente esterna, il sistema non può produrre lavoro (positivo).

2.2.4. Altri enunciati del secondo principio: III) il teorema di Carnot

Il teorema di Carnot è anch'esso una conseguenza del secondo principio della Termodinamica e ne rappresenta, storicamente, il suo primo enunciato. Essendo una conseguenza del secondo principio, possiamo dimostrare anche il teorema di Carnot a partire dalla disuguaglianza di Clausius, seguendo esattamente lo stesso schema dimostrativo utilizzato nelle due sezioni precedenti per dimostrare gli enunciati di Clausius e Kelvin-Planck,

Consideriamo a tale scopo una macchina termica M che, come illustrato in figura 8, operi tra due sorgenti esterne, a temperature rispettivamente T_1 e T_2 . Indichiamo

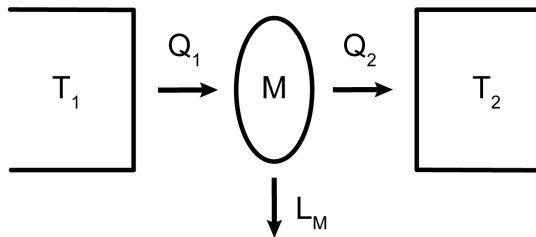


Fig. 8. – Rappresentazione schematica del processo operato da una macchina termica M , che scambia calore Q_1 e Q_2 con due sorgenti a temperature rispettivamente T_1 e T_2 e produce un lavoro L_M .

quindi con Q_1 il calore che la macchina assorbe dalla prima sorgente, con Q_2 il calore che cede alla seconda e con L_M il lavoro prodotto ⁽⁴⁾.

Si definisce il rendimento η di una macchina termica come il rapporto tra il lavoro prodotto dalla macchina e il calore assorbito, ossia

$$(57) \quad \eta = L_M / Q_1 .$$

Il teorema di Carnot stabilisce allora che *una qualunque macchina termica non può avere un rendimento superiore a quello di una macchina termica reversibile che operi tra due sorgenti alle stesse temperature*, ossia si ha sempre:

$$(58) \quad \eta \leq \eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} ,$$

dove il segno di uguaglianza vale se e solo se la macchina è reversibile (dunque ideale).

Per la dimostrazione, osserviamo in primo luogo che la trasformazione termodinamica compiuta da ogni macchina termica deve essere un ciclo, giacché, al termine del processo, la macchina deve essere tornata al suo stato iniziale per essere in grado di ripetere il processo. Per una macchina reversibile, tale ciclo è detto ciclo di Carnot. Nella trasformazione ciclica si ha $\Delta U = 0$ e il primo principio implica allora:

$$(59) \quad \Delta U = Q + L = Q_1 - |Q_2| - L_M = 0 \quad \longrightarrow \quad L_M = Q_1 - |Q_2| .$$

L'applicazione del secondo principio, ossia della disuguaglianza di Clausius (42) al ciclo, implica poi:

$$(60) \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \leq 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} .$$

⁽⁴⁾ Per una macchina termica, il lavoro L_M prodotto è uguale e opposto al lavoro L svolto dall'esterno sulla macchina, ossia $L_M = -L$.

Calcolando allora il rendimento della macchina, definito in equazione (57), ed utilizzando le equazioni (59) e (60), si trova

$$(61) \quad \eta = \frac{L_M}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} ,$$

dove il segno di uguaglianza vale se e solo se la macchina è reversibile. L'equazione (61) è il teorema di Carnot (58) che volevamo dimostrare.

In conclusione, non è difficile convincersi come, con la stessa procedura qui illustrata per dimostrare gli enunciati di Clausius e Kelvin-Planck e il teorema di Carnot, sia possibile dimostrare anche ogni altra conseguenza del secondo principio della Termodinamica (in [1], ad esempio, con la stessa procedura è dimostrato anche un teorema sul coefficiente di prestazione massimo delle macchine frigorifere). Questo approccio fornisce a nostro parere del secondo principio e dei suoi enunciati una visione altamente unificata.

3. Termodinamica e trattazione statistica: alcuni approfondimenti

Nella trattazione dei sistemi macroscopici, composti cioè da un numero estremamente elevato di costituenti elementari, che costituiscono l'oggetto di studio della Termodinamica, fanno la loro comparsa, per la prima volta nella storia della Fisica, delle leggi nuove, le cosiddette leggi statistiche, che hanno carattere non assoluto ma probabilistico. L'accuratezza di queste leggi risulta tanto più elevata quanto maggiore è il numero di costituenti elementari del sistema, e risultano pertanto, a tutti gli effetti pratici, pressoché esatte per i sistemi termodinamici. Il secondo principio della Termodinamica rappresenta senza dubbio l'esempio più importante di legge probabilistica, ma si può affermare che in tutta la descrizione dettagliata dei sistemi macroscopici le leggi statistiche giocano un ruolo fondamentale.

È in virtù di questa importanza, storica ma soprattutto concettuale, della trattazione statistica dei sistemi macroscopici, che ci è sembrato un utile arricchimento presentarne in [1], agli studenti delle scuole superiori, alcuni aspetti che generalmente non trovano spazio nell'usuale programmazione didattica. È evidente che, anche da questo punto di vista, la trattazione microscopica dei sistemi termodinamici, costantemente privilegiata in [1], fornisce il contesto ideale.

In questa sezione presentiamo brevemente due approfondimenti discussi in [1], riguardanti il primo la distribuzione delle velocità e delle energie in un gas perfetto all'equilibrio termodinamico, la cosiddetta distribuzione di Maxwell-Boltzmann, e il secondo la spiegazione dell'apparente contraddizione tra l'irreversibilità dei processi macroscopici e la totale reversibilità delle leggi microscopiche. Per questi approfondimenti, più che in altri casi, è lasciata in [1] alla valutazione del docente la scelta se presentarli o meno agli studenti, ed eventualmente in che forma e misura.

3.1. La distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Si deve al genio indiscusso di Maxwell l'aver compreso, primo tra tutti, l'importanza di studiare, nella trattazione dei sistemi macroscopici, non solo i valori medi delle grandezze cinematiche, quali la velocità o l'energia delle molecole, ma più in

generale la loro distribuzione statistica. In un pionieristico quanto sorprendentemente semplice lavoro del 1860 [6], Maxwell deriva la distribuzione delle velocità delle molecole in un gas perfetto utilizzando solo le proprietà di simmetria del sistema e alcune elementari considerazioni statistiche. L'argomento è così elegante e semplice, da poter essere direttamente riportato agli studenti delle scuole superiori [1].

La distribuzione delle velocità di Maxwell, e dunque dell'energia cinetica, è stata generalizzata da Boltzmann alla distribuzione di tutta l'energia delle molecole, inclusa l'energia potenziale. Dal punto di vista didattico, attraverso simulazioni, reperibili anche in rete, gli studenti possono convincersi facilmente della fondamentale proprietà di queste distribuzioni. Ossia che qualunque sia lo stato iniziale del sistema, questo evolverà in modo tale che, all'equilibrio termodinamico, la distribuzione dell'energia sia quella di Boltzmann. In [1] mostriamo che la spiegazione fisica di questo comportamento risiede anch'essa nel secondo principio della Termodinamica, e in particolare nel fatto che la distribuzione di Boltzmann è proprio quella distribuzione che massimizza l'entropia del sistema, a cui pertanto il sistema tende spontaneamente indipendentemente dal suo stato iniziale.

3.2. Reversibilità microscopica e irreversibilità macroscopica

Il secondo principio della Termodinamica, o equivalentemente la legge dell'aumento dell'entropia per i sistemi isolati, sembra portare ad un'ineludibile contraddizione. Come può essere definita una direzione univoca nel tempo nella quale si svolgono i processi irreversibili, quella in cui aumenta l'entropia, quando le leggi della meccanica, che regolano il comportamento di tutti i sistemi a livello microscopico, sono invece perfettamente reversibili? Anche la risposta a questa domanda, che per lungo tempo è stata al centro di un intenso dibattito scientifico nel quale Boltzmann per primo è stato a lungo impegnato, è di carattere probabilistico. Infatti, pur se le leggi del moto microscopico consentono in principio ad un sistema macroscopico di diminuire la sua entropia, le condizioni iniziali per cui ciò accade sono così altamente improbabili da poter affermare, a tutti gli effetti pratici, che un tale processo non si osserva mai. Questo perché la grandissima parte degli stati microscopici in cui viene a trovarsi un sistema termodinamico, nella sua evoluzione nel tempo, sono tali per cui le leggi reversibili del moto lo conducono a stati macroscopici di entropia sempre crescente. Questa osservazione, concettualmente di fondamentale importanza per una comprensione approfondita del secondo principio della Termodinamica, è affrontata e discussa in [1] con l'ausilio di un semplice e istruttivo modello, il cosiddetto modello di Kac dell'anello [7], che presenta in modo esemplare entrambe le caratteristiche di una dinamica microscopica perfettamente reversibile e di un comportamento macroscopico irreversibile.

Conclusioni

In questo articolo abbiamo presentato le principali caratteristiche e i contenuti a nostro parere più significativi della proposta didattica [1], evidenziando principalmente da un lato l'efficacia dell'approccio microscopico nella didattica della Termodinamica, e dall'altro il beneficio che si può trarre nel suo insegnamento dalla grande generalità delle sue leggi. La proposta si delinea in un percorso didattico che si propone di illustrare la fisica elegante, organica e coerente contenuta nella Termodinamica, fornendone agli studenti una visione globale e unificata, a partire da concetti già noti che riguardano le leggi della meccanica e semplici considerazioni probabilistiche.

Come illustrato in questo articolo, l'approccio microscopico emerge costantemente in [1], nell'introduzione della temperatura, nella descrizione del lavoro e del calore (la cui stessa distinzione svanisce a livello microscopico) e nell'interpretazione dell'entropia, che ci spiega l'irreversibilità osservata nei processi macroscopici. È solo nel contesto dell'approccio microscopico, inoltre, che si possono comprendere le leggi statistiche che sottendono al comportamento dei sistemi macroscopici, come la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per i gas perfetti.

Al tempo stesso, la potenza della Termodinamica trova il suo principale fondamento nella grande generalità delle sue leggi, da cui si è tentato di trarre in [1] costante beneficio. Un esempio particolarmente significativo in questo senso è rappresentato dalla derivazione altamente unificata dei diversi enunciati storici (Clausius, Kelvin-Planck, Carnot) del secondo principio della Termodinamica. È questa grande generalità della Termodinamica che ci consente di applicare le sue leggi ai sistemi fisici più diversi, dai semplici gas ai buchi neri, fino ad arrivare a caratterizzare l'evoluzione dell'intero Universo.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare il gruppo di didattica della Fisica dell'Università Roma Tre, in particolare Ilaria De Angelis e Adriana Postiglione, per il prezioso stimolo e il continuo supporto offerto nello sviluppo della proposta didattica [1]. Ringraziano inoltre Sergio Giannelli per il supporto grafico gentilmente offerto.

Bibliografia

- [1] ERCOLI A., LUBICZ V., *Termodinamica e teoria microscopica* (Edizioni Efesto, Roma 2022) 131
- [2] BESSON U., *Didattica della fisica* (Carocci Editore, Roma 2015) 430
- [3] REIF F., *Am. J. Phys.*, **67** (1999) 1051.
- [4] MALGIERI M. ET AL., *Physics Education*, **51** (2016) 6.
- [5] EINSTEIN A., *Autobiografia scientifica* (Bollati Boringhieri editore, Torino 2014) 272
- [6] MAXWELL J.C., *Philosophical Magazine Series*, **4** (1860) 19.
- [7] KAC M., *Acad. Roy. Belg. Bull. Cl. Sci.*, **5** (1956) 42.