

## 51. Dal secondo principio all'entropia

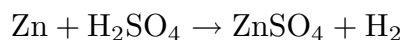
Il primo principio della termodinamica, di cui abbiamo già parlato, generalizza la conservazione dell'energia dall'ambito meccanico a quello molto più esteso di cui si occupa la termodinamica. In particolare stabilisce l'intercambiabilità di diverse forme di energia. Abbiamo già sottolineato che il primo principio si applica altrettanto bene alle trasformazioni reversibili quanto a quelle irreversibili: di conseguenza esso non può essere usato per caratterizzare la reversibilità di una trasformazione.

D'altra parte è noto che una quantità di processi che sarebbero energeticamente possibili non si presentano nella realtà: quasi sempre esiste un verso preferito di svolgimento dei fenomeni. Questo è solo un altro modo di descrivere un fatto generale di cui abbiamo già parlato: la tendenza dei sistemi termodinamici verso l'equilibrio. Vogliamo ora discuterne più da vicino il significato, e arrivare a darne una traduzione formale, che sarà il secondo principio della termodinamica.

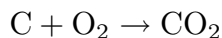
### Equilibrio e irreversibilità

Converrà iniziare riprendendo alcuni esempi di tendenza all'equilibrio, in sistemi di vario genere.

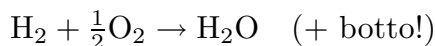
- 1) Equilibrio di temperatura: due oggetti a temperatura diversa, se posti a contatto, si portano alla stessa temperatura, mentre non si vede mai succedere l'inverso.
- 2) Reazioni chimiche: citiamo solo qualche esempio significativo.
  - Se s'immerge un pezzo di zinco in acido solforico diluito lo zinco si scioglie e si libera idrogeno. La reazione è



- Il carbonio in atmosfera di ossigeno si ossida ad anidride carbonica:



- Idrogeno e ossigeno gassosi si combinano a formare acqua:



dove la parentesi vuol dire che la reazione, se avviata da una fiamma o da una scintilla, assume andamento esplosivo.

- 3) Oscillazioni smorzate: un pendolo che oscilla in aria, lasciato a sé diminuisce l'ampiezza delle oscillazioni fino a fermarsi.

- 4) Scarica di un condensatore: un condensatore carico, chiuso su di un conduttore di resistenza finita, si scarica: la d.d.p. alle armature diminuisce gradualmente fino a zero.
- 5) Moti vorticosi in un fluido: se giro il cucchiaino in una tazza di tè vedo formarsi dei mulinelli, che poi si attenuano e si estinguono. La stessa cosa succede nel mare o nell'atmosfera.
- 6) Soluzioni: lo zucchero nel latte si scioglie, mentre non succede mai che dal latte zuccherato si separi spontaneamente lo zucchero (se la soluzione non è soprassatura).
- 7) Diffusione: è un fenomeno connesso al precedente, ma relativamente a un'unica fase (gas, liquido o anche solido). In una miscela non omogenea la differenza di concentrazione tende a scomparire, attraverso la migrazione di ciascun componente dalla regione dove è più abbondante verso quella dove è più scarso.

Tutti questi processi hanno caratteristiche comuni, la più importante delle quali è l'*irreversibilità*: esiste un *verso naturale*, in cui il processo si svolge se il sistema viene lasciato evolvere indisturbato. È anche interessante notare l'esistenza di un tempo caratteristico di ciascun processo (tempo di rilassamento). Anche senza darne una definizione precisa, è chiaro che gli esempi scelti hanno tempi di rilassamento molto diversi. Vediamo gli ordini di grandezza:

- 1) Il tempo può essere dell'ordine dei minuti.
- 2) I tempi di reazione possono variare da millisecondi (reazioni esplosive) a ore o anche alla scala geologica e oltre. Quest'ultimo è ad es. il caso della reazione di formazione dell'acqua a temperatura ambiente.
- 3) Si va da qualche secondo a qualche ora.
- 4) Si realizzano tecnicamente tempi da qualche nanosecondo a vari minuti.
- 5) Da pochi secondi (per il tè) a parecchi giorni (oceani, atmosfera).
- 6) Da secondi a giorni.
- 7) Da qualche minuto ad anni, o anche molto di più nel caso di solidi.

Dunque in una stessa classe cadono fenomeni la cui scala dei tempi può differire di molti ordini di grandezza. È importante segnalare questo fatto perché se non lo si tiene presente l'unità concettuale può andare perduta: un processo molto lento può apparire inesistente alla scala umana, mentre un processo molto rapido, come un'esplosione, può sembrare tutt'altra cosa di una regolare e tranquilla evoluzione all'equilibrio. Invece nei diversi esempi solo la scala dei tempi è diversa.

*Nota:* Quando il tempo di rilassamento è molto lungo, è lecito per molti scopi dimenticare che il sistema non è in equilibrio: ad es. non c'è bisogno di considerare una miscela d'idrogeno e ossigeno come un sistema fuori equilibrio, se si rimane alla temperatura ambiente: si dice che la reazione è "congelata."

## Enunciati del secondo principio

Esistono due formulazioni classiche del secondo principio della termodinamica, che risalgono entrambe alla metà del secolo scorso: tanto l'una quanto l'altra asseriscono, come legge universale di natura, l'irreversibilità di un certo tipo di trasformazioni.

A. (Kelvin): *La conversione di lavoro in calore è irreversibile.* Spieghiamo meglio: esistono innumerevoli situazioni in cui un sistema segue una trasformazione ciclica, nella quale  $L > 0$  (e quindi  $Q < 0$ ), e per di più il sistema scambia calore con una sorgente a temperatura fissata. Ne sono esempi tutti i freni, oppure l'effetto Joule nei conduttori percorsi da corrente. L'enunciato di Kelvin può quindi essere messo sotto forma d'impossibilità della trasformazione inversa:

*Non si può realizzare un ciclo nel quale il sistema assorba calore da una sola sorgente, e lo converta in lavoro utile ( $L < 0$ , con le nostre convenzioni).*

Nota: Si esprime brevemente questo fatto come “impossibilità del moto perpetuo di seconda specie.” La ragione è la seguente: se fosse possibile ottenere lavoro utile dal calore di una sola sorgente, si potrebbe sfruttare ad es. l'acqua del mare, che ha una capacità termica immensa, per ottenere enormi quantità di energia. Tanto per cominciare, per far andare tutte le navi senza bisogno di combustibile. Si dice “seconda specie” perché questo tipo di moto perpetuo non contraddirebbe la conservazione dell'energia, ossia il primo principio; invece la creazione di energia dal nulla, contro il primo principio, permetterebbe un moto perpetuo “di prima specie.” Una curiosità: già nel 1775 l'*Académie des Sciences* francese aveva deciso che non avrebbe più preso in considerazione proposte di realizzazione del moto perpetuo, che venivano continuamente sottoposte a quell'illustre consesso. . .

B. (Clausius): *Il passaggio di calore da un corpo più caldo a uno più freddo è irreversibile.* In altre parole, il calore non passa spontaneamente da un corpo più freddo a uno più caldo:

*Non si può realizzare un ciclo nel quale il sistema sia in contatto termico con due sorgenti a temperature diverse ( $T_1 < T_2$ ) e nel quale sia inoltre  $Q_1 > 0$ ,  $Q_2 < 0$ ,  $L \leq 0$ .*

## Equivalenza dei due enunciati

È facile vedere che *le due formulazioni* di Clausius e di Kelvin *sono equivalenti.*

*Dim.:* Ragioniamo per assurdo:

A  $\Rightarrow$  B. Se B è falso, è possibile togliere calore alla sorgente  $T_1$  e cederlo alla  $T_2$  senza fare lavoro. Usando una macchina termica che lavori fra quelle stesse temperature si potrà riprendere a  $T_2$  il calore ceduto, restituendone parte a  $T_1$  e trasformando il resto in lavoro utile. Alla fine

dunque si sarà ottenuto lavoro a spese solo di calore ceduto da  $T_1$ , il che contraddice A.

B  $\Rightarrow$  A. Se A è falso, usando calore dalla sorgente  $T_1$  potremo per es. sollevare un peso, e poi trasformare la sua energia potenziale in calore ceduto alla sorgente  $T_2$  (ad es. per attrito). In tal modo avremo realizzato un ciclo che viola B. ■

Come fu osservato per la prima volta da Planck alla fine del secolo scorso, le scelte di Clausius e Kelvin delle particolari trasformazioni irreversibili usate per enunciare il secondo principio della termodinamica non hanno niente di fondamentale: qualunque altra trasformazione “naturale,” (ossia qualunque fenomeno che proceda verso l’equilibrio) potrebbe essere usata allo stesso scopo, e si potrebbe dimostrare l’equivalenza di tutti questi enunciati secondo le stesse linee che abbiamo accennato sopra. Solo a titolo d’esempio, si potrebbe affermare l’irreversibilità dell’espansione di un gas in un ambiente a pressione inferiore; oppure quella della scarica di un condensatore su di una resistenza; o del frenamento per attrito. Ciò non toglie che i due enunciati che abbiamo discussi hanno un ruolo importante, perché portano più facilmente a dedurre alcune conseguenze di carattere generale, come ora vedremo.

## Il teorema di Clausius

Consideriamo un sistema termodinamico  $\mathcal{S}$  che descrive un ciclo (anche irreversibile) e che durante il ciclo scambia calore con diverse sorgenti a temperature assegnate. A titolo d’esempio, si potrebbe trattare del fluido che circola in un frigorifero, il quale assorbe calore dall’interno del frigorifero e ne cede all’esterno (non nella stessa quantità, dato che c’è una pompa che fa lavoro, ma questo ora non interessa). Si può naturalmente pensare anche a qualcosa di più complicato; in generale in ogni fase del ciclo sarà assegnata la temperatura alla quale avviene lo scambio di calore, che non dovrà coincidere con la temperatura del sistema, se il ciclo non è reversibile; anzi quest’ultima potrebbe anche non essere definita se il sistema non è in equilibrio.

Indicheremo la temperatura *esterna* con  $T_e$ , e con  $W$  il calore ceduto *per unità di tempo* al sistema fra gli istanti iniziale  $t_i$  e finale  $t_f$  del ciclo. Dimostriamo ora il

*Teorema di Clausius: È sempre*

$$\int_{t_i}^{t_f} \frac{W}{T_e} dt \leq 0,$$

*e se il ciclo è reversibile vale il segno di uguaglianza.*

*Osservazione:* Non sarà possibile usare la forma differenziale  $\omega$  per il calore assorbito, né pensare a una curva che rappresenta il ciclo, a meno che questo non sia reversibile.

*Dim.:* Osserviamo anzitutto che  $T_e(t_i) = T_e(t_f)$ , perché  $\mathcal{S}$  compie un ciclo. Questo è vero anche se il ciclo è irreversibile: infatti la sola cosa che conta è che dopo percorso il ciclo il sistema dovrà ritrovarsi nelle condizioni iniziali, e perciò in particolare sarà di nuovo in contatto termico con la stessa sorgente come all'inizio. Inoltre il ciclo assegnato determina  $W$  e  $T_e$  ad ogni istante.

Sostituiamo ora le sorgenti di calore del ciclo con una quantità arbitraria di gas perfetto  $\mathcal{G}$ , al quale faremo seguire una successione di trasformazioni *reversibili* con  $T(t) = T_e(t)$ , e così congegnate che istante per istante il calore assorbito dal gas — che ora si può scrivere con  $\langle \boldsymbol{\omega}, \mathbf{u} \rangle$  — sia uguale e opposto a  $W$ . Dunque il sistema composto  $\mathcal{G} + \mathcal{S}$  è isolato: gli scambi di calore avvengono solo tra  $\mathcal{G}$  e  $\mathcal{S}$ .

Per il gas sono note a ogni istante  $T$  e  $\langle \boldsymbol{\omega}, \mathbf{u} \rangle$ , da cui

$$\frac{dS}{dt} = \langle dS, \mathbf{u} \rangle = \frac{1}{T} \langle \boldsymbol{\omega}, \mathbf{u} \rangle.$$

Dunque ad ogni istante conosciamo temperatura ed entropia del gas, ossia il suo stato; così la trasformazione  $\gamma$  (reversibile, ricordiamo) che il gas compie è perfettamente determinata.

Non è detto a priori che tale trasformazione sia un ciclo, per cui non possiamo essere certi che sia  $I = \int_{\gamma} \boldsymbol{\omega}/T = 0$ . Tre casi sono logicamente possibili:

- a)  $I = 0$  per  $\mathcal{G}$ : allora lo stesso vale per  $\mathcal{S}$ .
- b)  $I > 0$ : in questo caso l'integrale del teorema è negativo.
- c)  $I < 0$ : vogliamo dimostrare che ciò è impossibile.

In quest'ultima ipotesi la trasformazione compiuta dal gas non sarà certamente un ciclo, sebbene la temperatura finale coincida con quella iniziale. Potremo però chiudere il ciclo con un'isoterma, alla temperatura finale. Poiché in un ciclo  $I = 0$ , il contributo di quest'ultima trasformazione all'integrale è positivo, ossia il gas *assorbe calore*.

Consideriamo ora il sistema complessivo  $\mathcal{S} + \mathcal{G}$ : i suoi soli scambi di calore con l'esterno sono avvenuti nell'ultima fase, e abbiamo visto che  $Q > 0$ . Dunque il sistema ha assorbito calore da una sola sorgente (e quindi ha fatto lavoro): risulta così violato l'enunciato A del secondo principio.

Concludendo: per il gas è necessariamente  $\int_{\gamma} \boldsymbol{\omega}/T \geq 0$ , e da qui segue la tesi per il sistema  $\mathcal{S}$ .

Se poi il ciclo è reversibile, la disuguaglianza deve valere tanto per il ciclo percorso in avanti, quanto se lo facciamo andare all'indietro; perciò l'integrale del teorema deve annullarsi. ■

*Nota:* L'integrale che compare nel teorema di Clausius prende il nome di *integrale di Clausius*.

*Esempio:* Un corpo che si trova inizialmente alla temperatura  $T_0$ , assorbe il calore  $Q$  da una sorgente  $T_2 > T_0$ , poi lo restituisce a una sorgente  $T_1 < T_0$ . Alla

fine è tornato allo stato iniziale. Il calcolo dell'integrale di Clausius è semplice, perché gli scambi di calore avvengono a temperatura (esterna) costante:

$$\int_{t_i}^{t_f} \frac{W}{T_e} dt = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} < 0.$$

Proviamo ora a realizzare lo stesso ciclo seguendo la tecnica usata nella dimostrazione, ossia mettendo il corpo in contatto termico esclusivamente con un gas perfetto. Iniziamo col gas alla temperatura  $T_2$ :

- assoggettiamolo a una compressione isoterma reversibile (nella quale il gas cede al corpo il calore  $Q$ );
- portiamo poi il gas alla temperatura  $T_1$  con un'espansione adiabatica;
- facciamo ora un'espansione isoterma, finché il gas non assorbe la stessa quantità di calore  $Q$  (in valore assoluto);
- infine con una compressione adiabatica lo riportiamo alla temperatura  $T_2$ .

Le quattro trasformazioni descritte non formano un ciclo: il volume finale è maggiore di quello iniziale (verificare!) Occorre quindi aggiungere una compressione isoterma, facendo lavoro dall'esterno ( $L > 0$ ) ed estraendo il corrispondente calore; cosa permessa dal secondo principio. Allora l'integrale di Clausius per il gas è nullo sull'intero ciclo di cinque trasformazioni, ma è positivo sulle prime quattro; ne segue che l'integrale di Clausius per il corpo in esame è realmente negativo, come avevamo supposto.

### Formulazione generale del secondo principio

Si trova spesso il teorema di Clausius enunciato in modo più forte: l'integrale si annulla *sse* il ciclo è reversibile. Noi non abbiamo per ora escluso che anche un ciclo irreversibile possa dare risultato nullo: perché?

Come vedremo subito, è effettivamente possibile rinforzare la tesi se si esamina in dettaglio la causa dell'irreversibilità: per es. se il passaggio di calore avviene tra corpi a temperature diverse. La difficoltà è che le cause d'irreversibilità sono infinite, e una dimostrazione rigorosa richiederebbe di analizzarle tutte. Questo ovviamente non si può fare con un numero finito di parole, e perciò la dimostrazione è impossibile. Quello che si può fare è *indurre*, da tutti i casi noti, che il risultato valga in generale; ma allora stiamo enunciando un principio, non dimostrando un teorema.

Per trarne le più ampie conseguenze, conviene quindi enunciare il secondo principio della termodinamica come segue:

*L'integrale di Clausius per un ciclo non è mai positivo; si annulla nei cicli reversibili, ed è negativo in quelli irreversibili.*

*Esempio 1:* Riprendendo in esame l'esempio già visto, possiamo convincerci direttamente che l'integrale di Clausius dev'essere negativo, al modo seguente.

È possibile realizzare un ciclo reversibile che presenti gli stessi scambi di calore (naturalmente in un tempo molto lungo): basterà fare in modo che in ogni istante la temperatura esterna coincida con quella del corpo, mentre nel ciclo irreversibile ciò non accade. Più esattamente, nel ciclo irreversibile avremo  $T_e > T$  quando il corpo assorbe calore ( $W > 0$ ), e viceversa. Poiché nel ciclo reversibile l'integrale di Clausius è nullo, nel ciclo irreversibile sarà negativo, perché l'integrando è minore in valore assoluto quando è positivo, ed è maggiore quando è negativo.

*Esempio 2:* Il sistema in esame sia ora un accumulatore chiuso su di una resistenza (fig. 51-1). Durante la scarica la resistenza cede calore all'esterno ( $Q < 0$ ); poi ricarichiamo (reversibilmente) l'accumulatore, facendo lavoro elettrico, e supponiamo che il calore scambiato sia trascurabile. È ovvio che l'integrale di Clausius è negativo, visto che nello scambio di calore è sempre stato  $W < 0$ .

Se anche in questo caso vogliamo ricorrere al solito gas, questo dovrà assorbire il calore  $|Q|$  a temperatura costante (espandendosi). Potremo usare il lavoro così ottenuto per azionare un generatore che ricaricherà l'accumulatore (idealmente, senza scambi di calore). Però il gas non sarà più nello stato iniziale: per riportarcelo, dovremo comprimerlo a temperatura costante. Alla resa dei conti, tutto va come nell'Esempio 1.

## L'entropia

Il teorema di Clausius ha un'immediata conseguenza:

*Per una trasformazione reversibile di un qualsiasi sistema,  $\int \omega/T$  dipende solo dagli stati iniziale e finale.*

*Dim.:* Consideriamo due trasformazioni reversibili  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  fra gli stessi stati. Nel ciclo (reversibile) formato da  $\gamma_1$  e da  $\gamma_2$  percorsa all'inverso (fig. 51-2)  $\oint \omega/T_e = 0$ ; inoltre  $T_e$  coincide con la temperatura del sistema, dato che il ciclo è reversibile. ■

Dunque  $\omega/T$  è un *differenziale esatto*  $dS$ , e il suo integrale definisce una funzione di stato, che diremo *entropia*. Scopriamo così che la relazione

$$\omega = T dS$$

non vale solo per i gas perfetti, ma ha validità universale. E come per i gas perfetti,  $\int \omega/T = S(B) - S(A)$ .

Applicando ora il secondo principio, nella forma che gli abbiamo data poco sopra, si trova un altro importante risultato:

*Per qualunque trasformazione è sempre*

$$S(B) - S(A) \geq \int_{t_i}^{t_f} \frac{W}{T_e} dt, \quad (51-1)$$

*col segno = se la trasformazione è reversibile.*

*Dim.:* Il caso della trasformazione reversibile è ovvio. Se la trasformazione è irreversibile, consideriamo una trasformazione reversibile  $\gamma$  fra gli stessi stati, e costruiamo un ciclo con la trasformazione data e con  $\gamma$  percorsa all'inverso. Il secondo principio ci dice che l'integrale di Clausius è negativo, e da qui si vede subito che la (51-1) vale col segno  $>$ . ■

Consideriamo ora un sistema termicamente isolato, ossia tale che possa compiere solo trasformazioni adiabatiche (reversibili o irreversibili). Da quanto abbiamo appena visto, segue immediatamente che l'entropia di tale sistema *non può diminuire*; più precisamente, essa *resta costante nelle trasformazioni reversibili, e aumenta in quelle irreversibili*.

## La temperatura termodinamica e il teorema di Carnot

Cominciamo con un'osservazione matematica: la forma del secondo principio per le trasformazioni reversibili è che  $\omega/T$  è un differenziale esatto. Quando per una forma differenziale  $\sigma$  esiste una funzione  $f$  tale che  $\sigma/f$  è un differenziale esatto, tale funzione si chiama *fattore integrante* della forma differenziale. Dunque il secondo principio ci dice che *la temperatura assoluta è un fattore integrante del calore*.

La temperatura così caratterizzata si chiama *temperatura termodinamica*. Noi abbiamo visto che essa coincide con la temperatura assoluta, che avevamo inizialmente definita attraverso le proprietà dei gas perfetti. In sintesi:

*La temperatura termodinamica coincide con la temperatura assoluta definita dal termometro a gas perfetto.*

Ne segue che in linea di principio si può fare a meno dei gas perfetti, e misurare la temperatura termodinamica per altra via. Fissiamo una temperatura di riferimento, alla quale assegniamo un valore arbitrario  $T_0$  (per es. nel SI la temperatura di riferimento è quella del punto triplo dell'acqua, e vale  $T_0 = 273.16$  K). Prendiamo un sistema qualsiasi, e facciamogli compiere un ciclo reversibile nel quale esso scambi calore con l'esterno soltanto alla temperatura  $T_0$  e alla temperatura incognita  $T$ . Siano  $Q_0$  e  $Q$  (in valore assoluto) le quantità di calore scambiate. Lungo il ciclo il sistema cambierà entropia soltanto durante gli scambi di calore, rispettivamente per le quantità  $Q_0/T_0$  e  $Q/T$  (in valore assoluto); e trattandosi di un ciclo dovremo avere

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q}{T}.$$

Dunque

$$T = T_0 \frac{Q}{Q_0}$$

e abbiamo determinato la temperatura incognita, attraverso la misura del calore scambiato.



Il ciclo così realizzato si chiama *ciclo di Carnot*, e la sua importanza storica sta nell'aver fornito la prova che esisteva un limite teorico al rendimento delle macchine termiche, ossia alla quantità di calore che può essere convertito in lavoro utile. Infatti se il sistema è una macchina termica, e se ad es.  $T > T_0$ , il lavoro utile compiuto dalla macchina sarà  $|L| = Q - Q_0$  e il rendimento

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{|L|}{Q} = 1 - \frac{Q_0}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T},$$

comunque sia costruita la macchina, purché reversibile. Si vede subito che per una macchina irreversibile il rendimento sarà minore, perché l'integrale di Clausius è negativo.

Dunque *le macchine termiche reversibili sono tutte equivalenti* quanto a rendimento (per date temperature) e *sono migliori di qualunque macchina irreversibile* che lavori fra le stesse temperature. Questo è il *teorema di Carnot*.

### Nota storica

La storia del secondo principio della termodinamica e del concetto di entropia è strettamente intrecciata con quella del primo principio e dell'energia interna, e percorre tutto il secolo scorso. Per quanto possa sembrare paradossale, S. Carnot dimostrò il suo teorema nel 1824, ben prima che fossero stati capiti non solo il secondo principio, ma neanche il primo. Questo perché — come abbiamo già detto — all'epoca i rendimenti delle macchine termiche (a vapore) erano assai piccoli, così che era di fatto impossibile scoprire che  $Q_0 < Q$ ; di conseguenza calore e lavoro apparivano separati, e l'equivalenza sarebbe stata compresa solo in seguito.

Viceversa dopo gli esperimenti di Joule nasceva un'apparente contraddizione fra la conservazione dell'energia che essi esprimevano (Helmholtz, 1847), e la tendenza alla degradazione insita negli enunciati del secondo principio (Kelvin, 1852). Il concetto di entropia nasce nel 1865 (Clausius); si chiarisce e si completa con i lavori di Planck alla fine del secolo.

Frattanto comincia a prendere forma la teoria microscopica del calore (meccanica statistica: Krönig e Clausius, 1856; Maxwell, dopo il 1860; Boltzmann, a partire dal 1868). Negli anni che seguono, le misure sui calori specifici dei gas e sulla radiazione del corpo nero evidenziano le difficoltà che alla svolta del secolo faranno nascere la fisica quantistica. Su questi argomenti torneremo più avanti.

## 52. Bi-forme, prodotto esterno e differenziale di forme

Aggiungiamo ora alcuni altri concetti di cui avremo bisogno per completare l'apparato matematico da usare nelle applicazioni della termodinamica. L'uso di questi strumenti non è tradizionale nei testi di fisica, e solo ora sta entrando nel bagaglio matematico di una parte dei fisici, sebbene si tratti di materia sviluppata da É. Cartan circa 70 anni fa.

La scelta di presentare in questo modo gli sviluppi della termodinamica non è però un semplice ossequio alla modernità; il fatto è che una volta assimilate le idee essenziali, la loro applicazione permette di arrivare assai più rapidamente ai risultati, senza bisogno di passaggi macchinosi che fanno perdere di vista il significato fisico di quello che si sta facendo.

### Prodotto esterno e bi-forme

Date due forme (differenziali)  $\alpha$  e  $\beta$ , si definisce un nuovo oggetto col nome di *prodotto esterno* e indicato  $\alpha \wedge \beta$ .

*Nota:* Come vedremo subito, il prodotto esterno di due forme differenziali ha molte proprietà in comune col prodotto vettore di due vettori, ma i due concetti non vanno confusi: prima di tutto, il prodotto esterno di due forme differenziali *non* è una forma differenziale. Con altra terminologia (più pesante) il prodotto esterno può essere chiamato “prodotto tensoriale antisimmetrico,” il che mostra che si tratta di un “tensore”; ma noi non faremo uso di questo fatto, se non in modo nascosto.

I prodotti esterni di forme fanno parte di un insieme più ampio, i cui elementi sono detti *bi-forme* (abbreviazione di “forme differenziali lineari binarie”). Non descriveremo a fondo le bi-forme, ma ne citiamo le seguenti proprietà, delle quali faremo uso:

- le bi-forme formano uno spazio vettoriale  $\mathcal{W}^*$  sui reali, di dimensione  $\binom{n}{2}$
- tutte le bi-forme sono combinazioni lineari di prodotti esterni di forme.

Le proprietà del prodotto esterno di cui avremo bisogno sono le seguenti:

- è lineare in ciascuno dei fattori
- è antisimmetrico:

$$\forall \alpha, \beta: \quad \alpha \wedge \beta + \beta \wedge \alpha = 0 \quad \text{ovvero} \quad \forall \alpha: \quad \alpha \wedge \alpha = 0$$

- l'annullarsi del prodotto esterno di due forme è condizione necessaria e sufficiente per la loro dipendenza lineare:

$$\alpha \wedge \beta = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \exists f, g: \quad f\alpha + g\beta = 0.$$

È particolarmente interessante l'interpretazione dell'ultima condizione qualora  $\alpha$  e  $\beta$  siano i differenziali di due funzioni  $F$  e  $G$ :

$$dF \wedge dG = 0. \quad (52-1)$$

In tal caso si dimostra che  $F$  e  $G$  sono *funzionalmente dipendenti*, ossia che hanno gli stessi insiemi di livello (in questi termini la cosa non è del tutto esatta, ma non insistiamo). In altre parole,  $F$  è funzione di  $G$  e/o viceversa. Ci farà molto comodo nel seguito usare la (52-1) come criterio per la dipendenza funzionale.

### Differenziale di una forma

Abbiamo visto nel Cap. 49 che si può definire il differenziale di una funzione, e che esso è una forma differenziale. Si può procedere oltre, e definire il differenziale (*esterno*) di una forma, come segue:

1. se la forma è un differenziale esatto, il suo differenziale è nullo

$$ddF = 0$$

2. il differenziale dipende linearmente dalla forma

$$d(\alpha + \beta) = d\alpha + d\beta$$

3. il prodotto di una funzione per una forma soddisfa una “regola di derivazione”

$$d(F\alpha) = dF \wedge \alpha + F d\alpha.$$

La definizione data nei punti 1-3 è *completa*. Infatti, dal momento che ogni  $\sigma$  si può scrivere come  $\sum \sigma_k dY_k$  (49-12), si ha

$$\begin{aligned} d\sigma &= \sum d(\sigma_k dY_k) \quad \text{per 2.} \\ &= \sum (d\sigma_k \wedge dY_k + \sigma_k ddY_k) \quad \text{per 3.} \\ &= \sum d\sigma_k \wedge dY_k \quad \text{per 1.} \end{aligned}$$

### Cenno all'integrazione delle bi-forme

L'argomento che ora accenneremo va al di là di ciò che ci occorre, e può quindi essere del tutto tralasciato. Ne parliamo solo per indicare la portata dello strumento matematico che abbiamo introdotto.

Nella fisica dei campi (ad es. nell'elettromagnetismo) si fa grande uso di operatori differenziali su campi vettoriali, e di operazioni d'integrazione. La teoria

delle forme differenziali permette una presentazione sintetica di tali metodi. Ad esempio, il differenziale di una forma generalizza il *rotore* di un campo vettoriale di  $E^3$ .

Anche per le bi-forme si definisce un integrale, ma su di una superficie, anziché su di una curva:

$$\int_S \tau.$$

Non è il caso di spiegare la definizione, ma accenniamo che questo concetto include il *flusso* di un campo vettoriale in  $E^3$ . Si dimostra la seguente identità:

$$\int_{\partial S} \sigma = \int_S \mathbf{d}\sigma,$$

dove  $S$  è una superficie,  $\partial S$  il suo contorno,  $\sigma$  una forma,  $\mathbf{d}\sigma$  il suo differenziale.

Questa identità generalizza il *teorema di Stokes*: la circuitazione di un campo vettoriale lungo una curva chiusa è uguale al flusso del rotore del campo attraverso una superficie che ha per contorno quella curva.

Caso particolare: se  $\sigma = \mathbf{d}F$ , il primo membro è zero perché  $\partial S$  è una curva chiusa; il secondo membro è zero perché  $\mathbf{d}\mathbf{d}F = 0$ . Dunque: la circuitazione del gradiente di una funzione è nulla; il rotore di un gradiente è identicamente nullo.

Altro caso particolare: se  $S$  è una superficie chiusa,  $\partial S$  è vuoto e l'integrale a primo membro si annulla qualunque sia  $\sigma$ . Ne segue che *il flusso del rotore di un campo vettoriale attraverso una superficie chiusa è sempre nullo*.

## 53. Applicazioni alla termodinamica

Vedremo ora qualche applicazione del formalismo che abbiamo presentato, che ci permetterà di arrivare rapidamente a risultati interessanti.

### Espressione differenziale dei due principi

Ricordiamo anzitutto le formulazioni, in termini di forme differenziali, dei due principi:

$$\begin{aligned}\text{primo principio: } \quad \omega + \lambda &= \mathbf{d}E \\ \text{secondo principio: } \quad \omega &= T \mathbf{d}S.\end{aligned}$$

Aggiungendo a questi l'espressione del lavoro per un fluido

$$\lambda = -P \mathbf{d}V$$

si arriva a

$$\mathbf{d}E = T \mathbf{d}S - P \mathbf{d}V, \quad (53-1)$$

che sarà il nostro punto di partenza.

Differenziamo la (53-1): dato che  $\mathbf{d}\mathbf{d}E = 0$ , e usando le definizioni date al cap. precedente per il differenziale di una forma, si ha

$$\mathbf{d}T \wedge \mathbf{d}S = \mathbf{d}P \wedge \mathbf{d}V, \quad (53-2)$$

altra relazione molto utile.

### L'equazione di stato del gas perfetto

Possiamo cominciare dimostrando che non è necessario ricorrere all'esperienza per scoprire che l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura, se si tiene conto del secondo principio.

*Teorema 1: Se l'equazione di stato di un fluido è  $PV = RT$ , allora l'energia interna dipende solo da  $T$ .*

*Dim.:* Differenziamo l'equazione di stato:

$$P \mathbf{d}V + V \mathbf{d}P = R \mathbf{d}T$$

e facciamo il prodotto esterno con  $\mathbf{d}V$ , ricordando che  $\mathbf{d}V \wedge \mathbf{d}V = 0$ :

$$V \mathbf{d}P \wedge \mathbf{d}V = R \mathbf{d}T \wedge \mathbf{d}V.$$

Dall'equazione di stato abbiamo  $V = RT/P$ , e sostituendo

$$T \mathbf{d}P \wedge \mathbf{d}V = P \mathbf{d}T \wedge \mathbf{d}V. \quad (53-3)$$

Usando la (53-2)

$$T \, dT \wedge dS = P \, dT \wedge dV \quad \Rightarrow \quad dT \wedge (T \, dS - P \, dV) = 0$$

ossia, per la (53-1)

$$dT \wedge dE = 0.$$

Dunque  $T$  ed  $E$  sono funzionalmente dipendenti. ■

Il teorema può “quasi” essere invertito:

*Teorema 2: Se l'energia interna dipende solo dalla temperatura, l'equazione di stato ha la forma  $P = T f(V)$ .*

*Dim.:* Nelle ipotesi di questo teorema sarà  $dT \wedge dE = 0$ . Ripercorrendo all'indietro la dimostrazione del Teorema 1 si arriva fino alla (53-3), e da questa, dividendo per  $T^2$ , a

$$\left( \frac{1}{T} \, dP - \frac{P}{T^2} \, dT \right) \wedge dV = 0$$

$$d\left(\frac{P}{T}\right) \wedge dV = 0.$$

Dunque  $P/T$  è funzione di  $V$ . ■

### Una relazione di uso frequente

In molti libri di termodinamica si trova la seguente relazione, valida per un fluido qualunque:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (53-4)$$

Vediamo come ci si arriva.

Usando coordinate  $T, V$  avremo

$$dE = C_V \, dT + (B - P) \, dV. \quad (53-5)$$

Questa discende dal primo principio e dalla (50-4), dove sappiamo che  $A = C_V$ , mentre per un fluido generico non possiamo dire che sia  $B = P$ ). Dalla (53-5), mediante un prodotto esterno con  $dT$

$$dT \wedge dE = (B - P) \, dT \wedge dV. \quad (53-6)$$

Osserviamo che

$$B - P = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T,$$

ossia il primo membro della (53-4), che dobbiamo dimostrare.

Esprimiamo anche il differenziale di  $P$  nelle coordinate  $T, V$ :

$$dP = X dT + Y dV \quad (53-7)$$

dove  $X, Y$  sono funzioni incognite. Moltiplicando  $\wedge$  per  $dV$  abbiamo

$$dP \wedge dV = X dT \wedge dV,$$

che diventa

$$dT \wedge dS = X dT \wedge dV$$

usando la (53-2).

Dalla (53-1) si ottiene invece

$$dT \wedge dE = T dT \wedge dS - P dT \wedge dV$$

e sostituendo:

$$dT \wedge dE = (TX - P) dT \wedge dV.$$

Confrontando con la (53-6) arriviamo a

$$B = TX.$$

Nelle notazioni più consuete avremmo dalla (53-7)

$$X = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

quindi la (53-4) è dimostrata.

### Calori specifici e relazioni di Maxwell

Dimostreremo ora la relazione generale fra i calori specifici che abbiamo vista nel Cap. 48:

$$C_P = C_V + \frac{\alpha^2 TV}{\kappa}. \quad (53-8)$$

Riprendiamo le relazioni (50-4) e (50-5), scritte con  $TdS$  al posto di  $\omega$ :

$$T dS = C_V dT + B dV \quad (53-9)$$

$$T dS = C_P dT + B' dP. \quad (53-10)$$

Accanto a queste, ci servirà l'espressione di  $dV$  tramite i differenziali di  $T$  e  $P$

$$dV = \alpha V dT - \kappa V dP. \quad (53-11)$$

Questa però va giustificata.

Consideriamo in primo luogo un'isobara: se  $\mathbf{u}$  è la velocità della trasformazione:

$$\langle \mathbf{dV}, \mathbf{u} \rangle = \frac{dV}{dt}, \quad \langle \mathbf{dT}, \mathbf{u} \rangle = \frac{dT}{dt}.$$

Il rapporto di queste è  $dV/dT = \alpha V$ , se ricordiamo la definizione del coefficiente di dilatazione a pressione costante: questo è proprio ciò che si legge nella (53-11) applicata a un'isobara (il secondo termine a secondo membro dà zero).

In modo del tutto analogo si giustifica l'altro termine, ricordando la definizione (42-2) di  $\kappa$ .

Dalla (53-9) un prodotto esterno con  $\mathbf{dT}$  fornisce

$$T \mathbf{dT} \wedge \mathbf{dS} = B \mathbf{dT} \wedge \mathbf{dV}$$

e sostituendo la (53-2)

$$T \mathbf{dP} \wedge \mathbf{dV} = B \mathbf{dT} \wedge \mathbf{dV}.$$

Sostituendo per  $\mathbf{dV}$  la (53-11) e semplificando:

$$\alpha TV \mathbf{dP} \wedge \mathbf{dT} = -\kappa VB \mathbf{dT} \wedge \mathbf{dP} = \kappa VB \mathbf{dP} \wedge \mathbf{dT}$$

da cui

$$B = \frac{\alpha T}{\kappa}. \quad (53-12)$$

Sottraendo ora la (53-9) dalla (53-10), e sostituendo per  $B$  e per  $\mathbf{dV}$  le espressioni trovate:

$$\begin{aligned} (C_P - C_V) \mathbf{dT} &= B \mathbf{dV} - B' \mathbf{dP} = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa} \mathbf{dT} - (B' + \alpha TV) \mathbf{dP} \\ \left( C_P - C_V - \frac{\alpha^2 TV}{\kappa} \right) \mathbf{dT} + (B' + \alpha TV) \mathbf{dP} &= 0. \end{aligned}$$

Infine, poiché  $\mathbf{dT}$  e  $\mathbf{dP}$  sono indipendenti, i loro coefficienti debbono annullarsi; si ottiene quindi la (53-8), e anche

$$B' = -\alpha TV. \quad (53-13)$$

Se guardiamo le (53-9), (53-10) vediamo che

$$\frac{B}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \frac{B'}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

per cui le (53-12), (53-13) si scrivono

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{\kappa} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\alpha V.$$

Queste sono note come *relazioni di Maxwell*.



## 54. Termodinamica delle transizioni di fase

Vediamo ora brevemente come si spiegano, in base a quello che abbiamo appreso, le principali proprietà delle transizioni di fase. Cominceremo con l'introdurre altre due funzioni termodinamiche, che ci saranno utili.

### L'entalpia

Si chiama *entalpia* la funzione

$$H \stackrel{\text{def}}{=} E + PV \quad (54-1)$$

di cui vedremo ora le proprietà. Differenziamo la (54-1):

$$dH = dE + P dV + V dP = T dS + V dP$$

(abbiamo usato la (53-1), valida per un fluido qualunque). Se  $\mathbf{u}$  è la velocità di un'isobara (reversibile), ne segue

$$\langle dH, \mathbf{u} \rangle = \langle T dS, \mathbf{u} \rangle = \langle \omega, \mathbf{u} \rangle$$

e integrando

$$\Delta H = Q. \quad (54-2)$$

Questa è la ragione per introdurre l'entalpia: *in un'isobara reversibile la sua variazione coincide col calore assorbito*. Poiché molte trasformazioni sono fatte "all'aperto," ossia a pressione atmosferica, questo risultato ha importanza pratica.

In particolare: *il calore assorbito in una transizione di fase isobara misura la variazione di entalpia* (non di energia interna: questo già lo sapevamo). Abbiamo visto nel Cap. 48 l'esempio dell'evaporazione dell'acqua:

$$\Delta H = 4.06 \cdot 10^4 \text{ J/mol} \quad \text{mentre} \quad \Delta E = 3.77 \cdot 10^4 \text{ J/mol.}$$

Osserviamo che la (54-2) vale anche per trasformazioni irreversibili, se la pressione esterna resta costante. Infatti se il sistema passa da uno stato (di equilibrio) A a un altro B, questi avranno pressione uguale a quella ambiente. Supponiamo poi che il solo lavoro sia quello meccanico  $L = -P\Delta V$ , dove  $P$  è la pressione *esterna*. Allora la variazione di entalpia è data, per la (54-1), da

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V = \Delta E - L = Q,$$

e si ritrova la (54-2).

## L'energia libera

Un'altra funzione importante è l'*energia libera* (di Gibbs):

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS = E + PV - TS. \quad (54-3)$$

Differenziando questa si trova

$$dG = -S dT + V dP. \quad (54-4)$$

Dalla (54-4) si vede subito che *in una trasformazione reversibile che sia insieme isoterma e isobara G non cambia*. Ma è più importante discutere il caso irreversibile.

Supponiamo che ora *l'ambiente esterno* sia non soltanto *isobaro*, ma anche *isoterma*: allora gli stati A e B avranno temperatura e pressione uguali a quelle dell'ambiente. Sempre nell'ipotesi che il solo lavoro sia quello meccanico, dalla (54-3)

$$\Delta G = \Delta E + P \Delta V - T \Delta S = Q - T \Delta S.$$

Il secondo principio nella forma (51-1) ci dice  $\Delta S \geq Q/T$  (uguale sse la trasformazione è reversibile): dunque

$$\Delta G \leq 0.$$

In parole: in ambiente isoterma e isobaro l'energia libera *non può aumentare*: resta costante sse la trasformazione è reversibile.

## Grandezze intensive ed estensive

Le grandezze  $E$ ,  $S$ ,  $V$ ,  $H$ ,  $G$  sono proporzionali alla massa, e si chiamano *estensive*; invece  $T$  e  $P$  sono definite indipendentemente dalla massa e si chiamano *intensive*. Per ogni grandezza estensiva conviene introdurre la grandezza *specificata* (per unità di massa) che designeremo con la corrispondente lettera minuscola. Potremo allora scrivere:

$$E = M e, \quad S = M s,$$

e simili. Le grandezze specifiche sono ovviamente intensive: per un fluido dipendono solo da  $T$  e  $P$ .

## La curva di equilibrio

Occupiamoci ora delle transizioni di fase. Abbiamo visto nel Cap. 45 che in genere, date  $T$  e  $P$ , solo una fase è stabile: possiamo spiegare questo fatto in base ai principi della termodinamica?

Osserviamo anzitutto che il solo fatto che esista più di una fase implica che il sistema possiede un altro grado di libertà. Ad es. nell'equilibrio solido-liquido dovremo dire quanta massa del sistema è solido e quanta è liquido: solo  $M = M_s + M_l$  è fissata.

Poiché  $G$  è estensiva, abbiamo

$$G = M_1 g_1 + M_s g_s$$

e  $g_1$ ,  $g_s$  dipendono solo da  $T$  e  $P$ . Se ora la massa di liquido varia di  $\Delta M_1$  (e quella di solido di  $\Delta M_s = -\Delta M_1$ ) sempre a  $T$ ,  $P$  costanti, avremo

$$\Delta G = \Delta M_1 (g_1 - g_s)$$

che ha il segno di  $g_1 - g_s$  se  $\Delta M_1 > 0$ . Poiché  $G$  non può aumentare,

- se  $g_1 = g_s$  la trasformazione è reversibile (ossia si ha equilibrio)
- se  $g_1 > g_s$  la trasformazione è impossibile
- se  $g_1 < g_s$  la trasformazione è irreversibile.

Dato che  $g_1$  e  $g_s$  sono funzioni solo di  $T$  e di  $P$ , la condizione  $g_1 = g_s$  può essere letta come l'equazione di una curva nel piano  $(T, P)$ : la *curva di equilibrio*, che unisce i valori di  $T$  e  $P$  per i quali le due fasi possono coesistere. La curva divide il piano in due regioni: quella dove  $g_1 > g_s$  è la regione dove è stabile il solido, mentre dove  $g_1 < g_s$  è stabile il liquido. Osserviamo ancora che sulla curva di equilibrio possiamo vedere  $T$  come funzione di  $P$ , o viceversa: all'equilibrio di due fasi *la temperatura determina la pressione e inversamente*, come già sapevamo.

Se si tiene conto anche del vapore, avremo altre due curve di equilibrio,  $g_1 = g_v$  e  $g_s = g_v$ ; le tre curve hanno in comune il punto in cui  $g_s = g_1 = g_v$  (punto triplo), in cui tutte e tre le fasi possono coesistere.

### L'equazione di Clausius–Clapeyron

Abbiamo visto che le curve di equilibrio tra due fasi hanno un'equazione data dall'uguaglianza delle energie libere specifiche. Ma si può dire di più, e precisamente dare un'espressione della variazione di  $P$  con  $T$  lungo una curva di equilibrio.

Possiamo scrivere per le energie libere specifiche delle equazioni analoghe alla (54-4):

$$\begin{aligned} dg_1 &= -s_1 dT + v_1 dP \\ dg_s &= -s_s dT + v_s dP. \end{aligned}$$

Se  $\mathbf{u}$  è il vettore velocità della curva di equilibrio avremo  $\langle d g_1, \mathbf{u} \rangle = \langle d g_s, \mathbf{u} \rangle$  e perciò

$$(s_1 - s_s) \langle dT, \mathbf{u} \rangle = (v_1 - v_s) \langle dP, \mathbf{u} \rangle. \quad (54-5)$$

Sappiamo poi che il calore di fusione è uguale alla variazione di entalpia:

$$q_f = h_1 - h_s = g_1 - g_s + T(s_1 - s_s) = T(s_1 - s_s)$$

perché  $g_1 = g_s$ ; dunque

$$s_1 - s_s = \frac{q_f}{T}. \quad (54-6)$$

La (54–6) poteva anche essere dedotta direttamente: se facciamo fondere un solido in modo reversibile, a temperatura costante, la variazione di entropia specifica si otterrà dividendo il calore assorbito per unità di massa (calore di fusione) per la temperatura.

Se parametrizziamo la curva di equilibrio con  $T$ , avremo  $\langle dP, \mathbf{u} \rangle = dP/dT$ ,  $\langle dT, \mathbf{u} \rangle = 1$ . Mettendo tutto insieme, si arriva all'*equazione di Clausius–Clapeyron*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_f}{T(v_l - v_s)}. \quad (54-7)$$

La prima conseguenza della (54–7) è che la temperatura di fusione crescerà con la pressione quando il volume specifico del liquido è maggiore di quello del solido (ossia la densità è minore). Com'è noto, per l'acqua accade il contrario: dunque la termodinamica ci spiega che siccome il ghiaccio galleggia sull'acqua, la temperatura di fusione deve diminuire al crescere della pressione.

È appena il caso di notare che l'equazione di Clausius–Clapeyron si applica a tutte le transizioni di fase. Facciamo un esempio numerico, relativo all'evaporazione dell'acqua. Riprendendo i dati del Cap. 48:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{4.06 \cdot 10^4 \text{ J/mol}}{373 \text{ K} \cdot 0.029 \text{ m}^3/\text{mol}} = 3.75 \cdot 10^3 \text{ Pa/K}$$

(abbiamo usato i dati per mole, anziché per kg, ma non fa differenza). L'accordo con i dati sperimentali è ottimo.